

English translation of abstract of JP 08-127677


[Title of the invention]

Polymer blend for use in making medical devices including catheter and balloon for dilatation catheter

[Abstract]

The problem to be solved is to obtain a polymer blend material excellent in foldability, dilatability, rupture strength, flexibility, fatigue resistance, thin-film forming properties, etc., by incorporating a specified polyester or polyamide with a specified flexible polymer.

The above-mentioned problem is solved by that the objective polymer blend is one comprising (A) 10-95 wt% polyester (AI) or polyamide (AII) and (B) 5-95 wt% polyolefin, ethylene copolymer, polyester block copolymer or polyamide block copolymer having a density of below 0.93 g/cm³, wherein AI is prepared from an 8-14C aromatic dicarboxylic acid or a 2-12C aliphatic dicarboxylic acid and a compound of the formula: HO(CH₂)_nH (wherein n is 2-10), neopentyl glycol, or cyclohexane, and AII is a branched polyamide having a molecular weight of 5,000 or above, and the Shore A hardness of component B is below 75.



Polymer blends for use in making medical devices including catheters and balloons for dilatation catheters

Patent Number: EP0697219, A3, B1

Publication date: 1996-02-21

Inventor(s): CHENG TAI (US); CHEN ZIYUN (US); MUNI KETAN (US); PATEL UDAYAN (US); SALTMAN ROBERT (US)

Applicant(s): ADVANCED CARDIOVASCULAR SYSTEM (US)

Requested Patent: **JP8127677**

Application Number: EP19950305177 19950725

Priority Number(s): US19940280764 19940725

IPC Classification: A61L29/00; A61M25/10

EC Classification: A61L29/04M, A61M25/00G1

Equivalents: CA2154516, DE69524309D, DE69524309T, JP2878158B2, US5554120

Cited Documents: WO9001345; WO9208512; US4753980; US5306246

Abstract

A combination of polymeric components provides desired characteristics in forming medical instruments such as catheters and balloons for dilatation catheters. For example, a balloon material is formed from a blend of polymeric components, including a first crystalline polymeric component and a second softening polymeric component. Where the first two components are generally incompatible, the balloon material can also include a third compatibilizing agent to facilitate blending the first two polymeric components together. The first polymeric component can be a branched or straight chain polyamide having a molecular weight of at least about 5000, or a polyester prepared from aromatic dicarboxylic acids having 8 to 14 carbon atoms or aliphatic dicarboxylic acids having from 2 to 12 carbon atoms, and at least one glycol having the formula $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, where n is an integer from 2 to 10, neopentyl glycol and cyclohexane dimethanol. The second polymeric component can be a polyolefin, an ethylene copolymer, a polyester block copolymer, or a polyamide block copolymer. The third polymeric component is preferably an ethylene copolymer having the formula E/X/Y where E is ethylene; X is an α , β -ethylenically unsaturated monomer derived from at least one of alkylacrylate, alkylmethacrylate, alkyl vinyl ether, carbon monoxide, sulfur dioxide, or mixtures thereof, where the alkyl groups contain 1-12 carbon atoms; and Y is an α , β -ethylenically unsaturated monomer containing a reactive group that forms a covalent bond with the first polymeric component. The polymeric blend can be irradiated to enhance the properties of the balloon material, including significantly increasing burst pressures.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-127677

(43) 公開日 平成8年(1996)5月21日

| | | | | |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 23/02 | L C T | | | |
| | L C V | | | |
| A 6 1 L 29/00 | Q | | | |
| | P | | | |
| | E | | | |

審査請求 有 請求項の数30 O L 外国語出願 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-219389

(22) 出願日 平成7年(1995)7月25日

(31) 優先権主張番号 08/280764

(32) 優先日 1994年7月25日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 592222709

アドヴァンスド カーディオヴァスキュラ
ー システムズ インコーポレーテッド
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95052-8167 サンタ クララ レイクサ
イド ドライヴ 3200 ポスト オフィス
ボックス 58167

(72) 発明者 ザイユン チェン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州
90051 サンタ クララ ガラタン ドラ
イヴ 2 877

(74) 代理人 弁理士 中村 務 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膨張カテーテル用のバルーンとカテーテルを備えた医療用具製造用のポリマーブレンド

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 膨張カテーテル用のバルーンとカテーテルを備えた医療用具製造用のポリマーブレンドの提供。

【解決手段】 ポリエステル及びポリアミドからなる群から選択された成分を約10~95重量%含み、該ポリエステルが、炭素原子数8~14の芳香族ジカルボン酸及び炭素原子数2~12の脂肪族ジカルボン酸からなる群から選択されたジカルボン酸、並びに式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中nは2~10の整数である)を有するグリコール、ネオヘンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択されたグリコールからなる群から調製され、該ポリアミドが、少なくとも5000の分子量を有するポリアミドであり、ポリオレフィン、エチレンコポリマー、ポリエステルブロックコポリマー及びポリアミドブロックコポリマーからなる群から選択され、ショアーD硬度が75未満の成分を約5~90重量%含むことを特徴とする該ポリマーブレンド材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーブレンド材料であって、ポリエステル及びポリアミドからなる群から選択された第1ポリマー成分を全ブレンド組成物の約10～95重量% 10 含み、該ポリエステルが、炭素原子数8～14の芳香族ジカルボン酸及び炭素原子数2～12の脂肪族ジカルボン酸からなる群から選択されたジカルボン酸、並びに式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中nは2～10の整数である) を有するグリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択された少なくとも1種のグリコールからなる群から調製され、該ポリアミドが、少なくとも5000の分子量を有する枝分かれ又は直鎖状ポリアミドであり、

0.93g/cm³未満の密度を有するポリオレフィン、エチレンコポリマー、ポリエステルブロックコポリマー及びポリアミドブロックコポリマーからなる群から選択され、ショアーD硬度が75未満の第2ポリマー成分を全ブレンド組成物の約5～90重量%含むことを特徴とする該ポリマーブレンド材料。

【請求項2】 ポリマー成分のブレンドから成形されたカテーテル材料であって、

ポリエステル及びポリアミドからなる群から選択された第1ポリマー成分を全ブレンドの約10～95重量%含み、

該ポリエステルが、炭素原子数8～14の芳香族ジカルボン酸及び炭素原子数2～12の脂肪族ジカルボン酸からなる群から選択されたジカルボン酸、並びに式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中nは2～10の整数である) を有するグリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択された少なくとも1種のグリコールからなる群から調製され、該ポリアミドが、少なくとも5000の分子量を有する枝分かれ又は直鎖状ポリアミドであり、

0.93g/cm³未満の密度を有するポリオレフィン、エチレンコポリマー、ポリエステルブロックコポリマー及びポリアミドブロックコポリマーからなる群から選択され、ショアーD硬度が75未満の第2ポリマー成分を全ブレンド組成物の約5～90重量%含むことを特徴とする該カテーテル材料。

【請求項3】 ポリマー成分のブレンドから成形されたバルーン材料であって、

ポリエステル及びポリアミドからなる群から選択された第1ポリマー成分を全ブレンドの約10～95重量%含み、該ポリエステルが、炭素原子数8～14の芳香族ジカルボン酸及び炭素原子数2～12の脂肪族ジカルボン酸からなる群から選択されたジカルボン酸、並びに式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中nは2～10の整数である) を有するグリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択された少なくとも1種のグリコールからなる群から調製され、該ポリアミドが、少なくとも5000の分子量を有する枝分かれ又は直鎖状ポリア

ミドであり、

0.93g/cm³未満の密度を有するポリオレフィン、エチレンコポリマー、ポリエステルブロックコポリマー及びポリアミドブロックコポリマーからなる群から選択され、ショアーD硬度が75未満の第2ポリマー成分を全ブレンド組成物の約5～90重量%含むことを特徴とする該バルーン材料。

【請求項4】 更に、式 $\text{E}/\text{X}/\text{Y}$ を有する相溶化エチレンコポリマーを全ブレンド組成物の約2.5重量%未満含み、該式中、Eはエチレンであり、Xは、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルキルビニルエーテル、一酸化炭素、二酸化硫黄又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された α 、 β -エチレン列不飽和モノマーであり、該アルキル基は1～12個の炭素原子を含み、Yは、前記第1ポリマー成分と共有結合を形成する反応性基を含む α 、 β -エチレン列不飽和モノマーである請求項1～3のいずれか1項に記載の材料。

【請求項5】 前記相溶化エチレンコポリマーが、全ブレンド組成物の約0.25～2.5重量%を構成している請求項4に記載の材料。

【請求項6】 Xが、ビニルアセテート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート及びメチルビニルエーテルからなる群から選択された請求項4又は5に記載の材料。

【請求項7】 Xが、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルキルビニルエーテル、一酸化炭素、二酸化硫黄又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された成分である請求項4又は5に記載の材料。

【請求項8】 Yが、エポキシド、無水マレイン酸、イソシアネート又はオキサゾリンからなる群から選択された反応性基を含む α 、 β -エチレン列不飽和モノマーである請求項4～7のいずれか1項に記載の材料。

【請求項9】 α 、 β -エチレン列不飽和モノマーが、酸成分を含む不飽和モノカルボン酸を含み、該不飽和モノカルボン酸中の酸成分が、ナトリウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、カリウム及びリチウムからなる群から選択された少なくとも1種の金属イオンにより、少なくとも部分的に中和された請求項8に記載の材料。

【請求項10】 Yが、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸及びイソシアナト-エチルメタクリレートからなる群から選択された請求項4～7のいずれか1項に記載の材料。

【請求項11】 Yが、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された成分であり、該アルキル基が、1～8個の炭素原子を含む請求項4～7のいずれか1項に記載の材料。

【請求項12】 Yが、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びエポキシド含有共重合性モノマーからなる群から選択された請求項4～7のいずれか1

項に記載の材料。

【請求項13】 Eが、エチレンであり、相溶化エチレンコポリマーの67重量%であり、Xが、メチルアクリレート、エチルアクリレート及びブチルアクリレートからなる群から選択され、相溶化エチレンコポリマーの約15～30重量%であり、Yが、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートからなる群から選択され、相溶化エチレンコポリマーの約8重量%である請求項4に記載の材料。

【請求項14】 前記第1ポリマー成分が、全ブレンド組成物の約60～77%を構成し、かつポリエチレン-テレフタレート、ポリブチレン-テレフタレート、グリコール改質ポリエチレンテレフタレート、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート/イソフタレートコポリマー、芳香族ジカルボン酸及び一般式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中nは2～10の整数である) から誘導された線状ホモポリマーエステルのグリコールからなる群から選択された請求項1～13のいずれか1項に記載の材料。

【請求項15】 前記第1ポリマー成分が、エチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,8-オクタメチレングリコール、1,10-デカメチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択されたグリコールセグメントを有するポリエステルである請求項1～13のいずれか1項に記載の材料。

【請求項16】 前記第2ポリマー成分が、全ブレンド組成物の約23～40重量%を構成する軟化エチレンコポリマーであり、該軟化エチレンコポリマーが、エチレンと、 α 、 β -エチレン列不飽和モノマー、一酸化炭素及び二酸化硫黄からなる群から選択された少なくとも1種の他のモノマーとを含む請求項1～15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項17】 α 、 β -エチレン列不飽和モノマーの1種が、酸含有成分であり、前記コポリマーが、ナトリウム、カリウム、亜鉛、リチウム、カルシウム及びアンモニウムからなる群から選択された1種のイオンにより部分的に中和された請求項16に記載のポリマーブレンド又はポリマー成分のいずれかの材料。

【請求項18】 前記第2ポリマー成分が、全ブレンド組成物の約23～40重量%を構成する軟化エチレンコポリマーであり、該エチレンコポリマーが式 $\text{E}'\text{X}'$ 又は $\text{E}'\text{X}'\text{Y}'$ を有し、該式中、 E' は、エチレンであり、該エチレンコポリマーの約60～85重量%であり、 X' は、該エチレンコポリマーの約15～40重量%であり、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート及びそれらの混合物からなる群から選択され、 Y' は、 α 、 β -エチレン列不飽和

ノカルボン酸、 α 、 β -エチレン列不飽和ジカルボン酸及び無水物からなる群から選択され、該エチレンコポリマーの約0.5～15重量%を構成する請求項1～15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項19】 前記第2ポリマー成分が、全ブレンド組成物の約23～40重量%を構成する軟化エチレンコポリマーであり、該エチレンコポリマーが、エチレン/メチルアクリレート/二酸化硫黄、エチレン/ブチルアクリレート/一酸化炭素、エチレン/メチルアクリレート、エチレン/エチルアクリレート、エチレン/ブチルアクリレート、エチレン/ビニルアセテート、エチレン/メタクリル酸、エチレン/ブチルアクリレート/メタクリル酸、エチレン/メチルアクリレート/メタクリル酸、エチレン/メチルアクリレート/無水マレイン酸、エチレン/エチルアクリレート/無水マレイン酸及びエチレン/ブチルアクリレート/無水マレイン酸からなる群から選択された請求項1～15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項20】 前記第2ポリマー成分が、エラストマーのエチレンプロピレンコポリマー、線状の低密度ポリエチレン、及び無水マレイン酸を含む線状の低密度ポリエチレンからなる群から選択されたポリオレフィンである請求項1～15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項21】 前記第2ポリマー成分が、ポリエチレン-テレフタレート及びポリブチレン-テレフタレートからなる群から選択された少なくとも1種のセグメント、並びにポリエーテルの少なくとも1種のセグメントを含むポリエステルブロックコポリマーである請求項1～15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項22】 前記ポリエステルが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールエーテル、ポリエーテルイミドエステル及びポリ(アルキレンオキシド)グリコールからなる群から選択され、該アルキレン基が、2～10個の炭素原子を含む請求項21に記載の材料。

【請求項23】 前記ポリエーテルが、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-及び1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ペンタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘプタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(オクタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ノナメチレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-ブチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドと1,2-プロピレンオキシドとのランダム又はブロックコポリマー、並びにホルムアルデヒドを、グリコール、ポリ(アルキレンオキシド)のジカルボキシメチル酸から形成されたグリコール及びそれらの混合物と反応させることにより形成したポリ-ホルマルからなる群から選択された請求項21に記載の材料。

【請求項24】 ポリエーテルがプロピレングリコールで

ある請求項23に記載の材料。

【請求項25】 ポリエーテルが、テトラメチレングリコールとペンタメチレングリコールとの混合物である請求項23に記載の材料。

【請求項26】 前記第1ポリマー成分が、炭素原子数4～12の飽和ジカルボン酸と炭素原子数4～12のジアミンとの等モル量の縮合により製造されたポリアミド、及びそれらのコポリマー又はターポリマーからなる群から選択された少なくとも1種のポリアミドである請求項1～13のいずれか1項に記載の材料。

【請求項27】 前記ポリアミドが、200 °C (392 °F) を越える融点を有する請求項26に記載の材料。

【請求項28】 前記第1ポリマー成分が、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6,12、ナイロン6,6、ナイロン6、ナイロン6,9、ナイロン6,10、ポリアミドブロックコポリマー、ラクタムの開環により製造されたポリアミド、ポリ-11-アミノウンデカン酸、ビス(パラアミノシクロヘキシル)メタンドデカノアミド、及びそれらのコポリマー又はターポリマーからなる群から選択された少なくとも1種のポリアミドである請求項1～13のいずれか1項に記載の材料。

【請求項29】 前記材料が照射された請求項1～28のいずれか1項に記載の材料。

【請求項30】 材料が電子ビーム、紫外線又は分子線のいずれかにより発生した電離線を用いて照射された請求項29に記載の材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一般に、押出し、成形又は他の方法での成形により、ある所望の特性を有する製品にすることが可能な新規なポリマーブレンドに関する。例として、本発明のポリマーブレンドは、加工して、医療用カテーテルに成形することが可能であり、より具体的には、第1結晶性ポリマー成分と第2軟化ポリマー成分とのブレンドから製造される医療バルーン膨張カテーテル用のバルーン材料に関する。また、そのバルーン材料は、第3相溶化ポリマー成分を含んでいてもよい。本発明は、本明細書中において、一般にポリマーブレンドに関するものであるが、カテーテル及び膨張バルーン等の医療用具に関する好ましい最終用途について論ずる。以下の議論は、限定することを意味するものではなく、実施例及び好ましい用途としてのものである。

【0002】

【技術の分野】 カテーテルが、医療適用、特に血管形成処置の際に、閉塞又は狭窄によりブロックされ得る体内の血管又は他の通路を開放するのに有用であることは周知である。膨張カテーテルは、一般に、液圧により膨張され得るチューブの先端 (distal tip) 又はその付近に膨張可能なバルーンを有する薄い柔軟性チューブから形成され、チューブの管腔を通してバルーンに通じる。典

型的な血管形成処置においては、バルーン膨張カテーテルを、脈管構造を通して、動脈の狭窄部分まで通じ、該バルーンを、所定のサイズ及び形に膨張させて、ブロックされた動脈を開放する。バルーン膨張カテーテルのバルーンには、閉塞された血管を開放するのを可能にするために、非膨張時の直径の、典型的には5～6倍の直径に膨張可能であることが望まれる。そのようなバルーン膨張カテーテル用のバルーンの他の望ましい特性として、強さ、軟かさ、柔軟性及び薄いプロファイル (a thin, low profile) が挙げられ、それらの特性は、非膨張状態における折りたたみ、血管の閉塞又は狭窄の領域のトラッキング (tracking)、クロッシング (crossing) 及びリクロッシング (recrossing) 機能特性を達成するのに重要である。更に、破裂強さ、コンプライアンス及び耐疲労特性は、閉塞された血管における一層狭い通路をトラック、クロス及びリクロスする能力を有する、バルーン膨張カテーテル用の、より薄い、より低いプロファイルのバルーンを作り出す継続した試みにおいて、ますます重要になってきている。この記載の意味について、クロス能力は、バルーン膨張カテーテルのバルーンが狭窄を通過する能力として定義し、リクロス能力は、バルーン膨張カテーテルのバルーンが狭窄を1度より多く通過する能力又は1つより多くの狭窄を通過する能力

として定義し、トラック能力は、バルーン膨張カテーテルのバルーンが、狭窄部分から及び狭窄部分へと導かれ、ガイドワイヤー (guidewire) を越えて脈管構造の曲がり (tortuous curve) を通過する能力として定義する。

【0003】 バルーン膨張カテーテル用のバルーン、膨張カテーテル、カテーテル、医療用具の製造に使用されてきているポリマー材料として、ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアミド、ナイロン及びポリウレタン等がある。軟化ポリオレフィン又はエチレンコポリマーから製造されたバルーンは、典型的に、折りたたみ可能であり、良好にトラック及びクロス可能であり、その材料は1度より多く使用することができる場合が多く、またそれを使用して種々の障害をクロスすることができる。しかしながら、そのようなバルーンは、通常、高いバルーンコンプライアンス及び低い破裂強さを有しており、約800,000～900,000 NT/M² (約8～9 atm) の定格破裂圧、及び約100,000～150,000 NT/M² (約10～15 atm) の平均破裂圧を有する。ポリエチレンテレフタレートから製造されたバルーンは、通常、約140,000～180,000 NT/M² (約14～18 atm) のより高い定格破裂圧を、より強靱なものであり、平均破裂圧は約180,000～250,000 NT/M² (約18～25 atm) である。しかしながら、PET から製造された膨張カテーテルバルーンは、一般に、硬いものであり、容易には折りたたみや再折りたたみ (re-fold) が不可能であり、機械的作業の間に破損を受けやすい。また、PET から製造され

た膨張カテーテルバルーンは、動脈内の加圧された流体のジェットストリームの原因となり得るピンホール破損(pin-hole failure)を受けやすく、かつ動脈の切開を導き得る。結果として、ピンホール破損の可能性を低くするために、このタイプの材料から製造されたバルーンの臨床適用は、一般に、一回使用、及び1つの障害のクロスのみに限られた、より厚いバルーンに制限されている。

【0004】血管形成処置の際に有用なバルーン材料、膨張カテーテル及びカテーテル等の医療用具を形成するのに適したものであり得る従来技術の組成物の例としては、米国特許第4,753,980号(Deyrup)、米国特許第4,172,859号(Epstein)、米国特許第5,091,478号(Saltman)、米国特許第5,306,246号(Sahatjianら)、米国特許第4,254,774号(Boretos)、米国特許第4,964,409号(Tremulis)、米国特許第5,017,325号(Jackowskiら)のものがあ、これらの全ては本明細書に組込まれるものとする。これらの文献は、単に例として示したものであり、従来技術の全てというわけではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】良好な柔軟性、折りたたみ能力、トラック能力、クロス能力及びリクロス能力を含む、より軟化性のバルーン材料と、より強靱なバルーン材料の最良な特徴を兼ね備え、薄い、低プロファイル、高い耐疲労性、低いコンプライアンス及び高い破裂強さを有し、ポリテトラエチレンテレフタレートから製造されたバルーンと比較して、機械的作業により生じる破損をより受けにくく、かつピンホール破損をより受けにくいバルーン膨張カテーテル用バルーンのためのポリマーブレンドを提供することが望まれている。本発明は、これらの要求を満足させるものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の要約

一般的な用語で簡潔に言えば、本発明により、優秀な折りたたみ特性及びトラック、クロス及びリクロス等の機能的特性と共に、驚くほど高い定格破裂圧及び平均破裂圧を有し、かつ低いコンプライアンス及び優秀な耐疲労性を有し、種々の障害をクロスする能力を有する膨張カテーテルバルーンの構築を可能にする、ポリマー成分のブレンドから形成したカテーテル及び/又はバルーン材料を提供する。従って、本発明により、第1結晶性ポリマー成分と第2軟化ポリマー成分とのブレンド組成物から形成したカテーテル及び/又はバルーン材料を提供する。第1及び第2ポリマー成分は、本質的に、それらの成分が不混和性であり、通常、良好には互いに結合しない非相溶性のものであるが、2種の非相溶性材料間の界面を増強する第3の相溶化剤をそのバルーン材料に加えて、第1ポリマー成分と第2ポリマー成分のブレンドを容易にすることができる。

【0007】第1ポリマー成分は、一般に、全ブレンド組成物の約10~95重量%を構成し、ある好ましい態様においては、炭素原子数8~14の芳香族ジカルボン酸及び炭素原子数2~12の脂肪族ジカルボン酸から選択されたジカルボン酸と、式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中、 n は2~10の整数である)を有するグリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択された少なくとも1種のグリコールとからなる群から製造されたポリエステルであってもよい。別の態様において、第1ポリマー成分は、少なくとも約5000の分子量を有する枝分かれ又は直鎖状ポリアミドであってもよい。第2ポリマー成分は、一般に、全ブレンド組成物の約5~90重量%を構成しており、ショアーD硬度が75未満、好ましくは55未満となるように選択され、かつエチレンコポリマー、0.93未満の密度を有するポリオレフィン、ポリエステルブロックコポリマー及びポリアミドブロックコポリマーからなる群から選択される。第3ポリマー成分は、一般に、全バルーン材料ブレンドの約2.5重量%未満、好ましくは約0.25~約2.5重量%の量の相溶化エチレンコポリマーからなり、式 $\text{E}/\text{X}/\text{Y}$ を有し、該式中、 E はエチレンであり、 X は、ビニルアセート、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルキルビニルエーテル、二酸化炭素、二酸化硫黄

又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された α 、 β -エチレン列不飽和モノマーであり、該アルキル基は、1~12個の炭素原子を含み、 Y は、第1ポリマー成分と共有結合を形成するであろう反応性基を含む α 、 β -エチレン列不飽和モノマーである。あるいはまた、約20重量%までの第3ポリマー成分を含む適切なカテーテル及び/又はバルーン材料を調製することができる。

【0008】第1ポリマー成分は、好ましくは、全ブレンド組成物の約60~77重量%を構成し、好ましい態様においては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、グリコール改質ポリエチレンテレフタレート、1,4シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート/イソフタレートコポリマー、芳香族ジカルボン酸から誘導された線状ホモポリマーエステル及び式 $\text{HO}(\text{C}_n\text{H}_2)_n\text{OH}$ (式中 n は2~10の整数である)のグリコールからなる群から選択される。本発明の好ましい態様において、第2ポリマー成分は、全ブレンド組成物の約23~40重量%を構成する軟化エチレンコポリマーであり、エチレン、並びに α 、 β -エチレン列不飽和モノマー、一酸化炭素及び二酸化硫黄からなる群から選択された少なくとも1種の他のモノマーを含む。特に好ましいある態様において、軟化エチレンコポリマーは、式 $\text{E}'\text{X}'$ 又は $\text{E}'\text{X}'\text{Y}'$ を有し、式中、 E' は、エチレンであり、かつエチレンコポリマーの約60~85重量%であり、 X' は、エチレンコポリマーの約15~40重量%であり、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート及びそれらの混合物か

らなる群から選択され、Y' は、もし存在するのなら、 α 、 β -エチレン列不飽和モノカルボン酸、ジカルボン酸又は無水物であり、該エチレンコポリマーの約0.5～15重量%を構成する。Y' の例として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸及びマレイン酸があるが、それらには限定されない。X' 又はY' モノマーのいずれかは、酸含有成分である場合、そのポリマーは、また、ナトリウム、カリウム、亜鉛、リチウム、カルシウム及びアンモニウムからなる群から選択された1種のイオンにより、少なくとも部分的に中和されていてもよい。好ましい態様において、第3ポリマー成分中、Xは、ビニルアセテート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート及びメチルビニルエーテルからなる群から選択され、Yは、エポキシド、無水マレイン酸、イソシアネート及びオキサゾリンからなる群から選択された反応性基を含む α 、 β -エチレン列不飽和モノマーである。ある好ましい態様において、Yは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びエポキシド含有共重合性モノマーからなる群から選択される。一般には特に好ましいある態様において、第3ポリマー成分中、Eはエチレンであり、相溶化エチレンコポリマーの67重量%であり、Xは、メチルアクリレート、エチルアクリレート及びブチルアクリレートからなる群から選択され、該相溶化剤の約15～30重量%であり、Yは、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートからなる群から選択され、該相溶性剤の約8重量%である。本発明のこれらの及び他の態様及び利点は、以下の好ましい実施態様の詳細な説明から明らかとなるであろう。

【0009】

【発明の実施の態様】

好ましい実施態様の詳細な説明

本発明は、医療用具において一般的に望ましいある特性を有するポリマーブレンドに関する。本明細書において記載するポリマーブレンドは、カテーテル、膨張カテーテル、及び好ましくはカテーテルと共に使用するためのバルーン材料等の医療品形成の際の使用に特に適している。軟化ポリオレフィン又はエチレンコポリマー材料から製造された膨張カテーテルバルーンは、一般に、良好な機能特性を有するが、そのようなバルーンは、通常、高いバルーンコンプライアンス及び低い破裂強さを有する。ポリエチレンテレフタレート等の強いポリマー材料から製造された膨張カテーテルバルーンは、高い定格破裂圧及び平均破裂圧を有するが、一般に、固く、容易には折りたたみ及び再折りたたみするのが不可能であり、機械的作業により破損を受けやすく、かつ患者の脈管構造を深刻に害し得るピンホール破損を受けやすい。本明細書において論じた態様は、一般に、バルーン材料に関するものであるが、本発明が、記載されたようなポリマーブレンドを有するカテーテルに関するものであることが理解されるであろう。

【0010】従って、本発明を、高い破裂強さ、低いコンプライアンス、良好な柔軟性、高い耐疲労性、折りたたみ能力、トラック、クロス及びリクロス能力を含む、より軟化性のバルーン材料及びより強靱なバルーン材料の最良な特徴を兼ね備え、ポリエチレンテレフタレートから製造されたバルーンと比較して、機械的作業による破損をより受けにくく、かつピンホール破損をより受けにくいバルーン膨張カテーテル用のバルーン材料について具体的に説明する。バルーン材料は、一般には互いに非相溶性の強いポリマー成分及び軟化ポリマー成分と、その2種のポリマー成分の一方と共有結合を形成し、バルーン膨張カテーテル用のバルーンとして形成される際に、第1及び2のポリマー成分が分離するのを防止する相溶化ポリマー成分を含む3種のポリマー成分からなるブレンドから形成する。

【0011】第1ポリマー成分、成分Aは、好ましくは、比較的強い結晶性ポリマーであり、好ましくは、全ブレンド組成物の約60～77重量%を構成するが、全ブレンド組成物の約10～95重量%を構成する本発明のブレンド組成物も適切なものであり得る。一般に好ましいある態様において、成分Aは、ポリエチレンテレフタレートを含むが、また、ほかのポリエステル又はポリアミドを含んでいてもよい。成分Aとして使用可能な他のポリエステルとしては、種炭素原子数8～14の芳香族ジカルボン酸と、式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中nは2～10の整数である)を有するグリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールを含むグリコールの少なくとも1種とから製造されたポリエステルがある。他の適切なポリエステルの例を挙げると、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、グリコール改質ポリエチレンテレフタレート(PETG)、1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート/イソフタレートコポリマー、及び芳香族ジカルボン酸と式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中nは2～10の整数である)のグリコールとから誘導された他の線状ホモポリマーエステルがあるが、これらに限定されない。そのような芳香族ジカルボン酸として、イソフタル酸、ピベンゾイック(bibenzic)、ナフタレンジカルボン酸があり、1,5-、2,6-及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、エチレンビス-p-安息香酸、1,4-テトラメチレンビス(p-オキシベンゾイック)アジッド、エチレンビス(p-オキシベンゾイック)アジッド、1,3-トリメチレンビス(p-オキシベンゾイック)アジッド及び1,4-テトラメチレンビス(p-オキシベンゾイック)アジッドが含まれる。好ましいグリコールとして、エチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、1,4-トリメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,8-オクタメチレングリコール、1,10-デカメチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオ

ベンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールがある。

【0012】成分Aとしての使用に適したポリアミドとしては、少なくとも5000の分子量を有し、通常はナイロンと呼ばれる枝分かれ又は直鎖状ポリアミドがあり、炭素原子数4～12の飽和ジカルボン酸とジアミンとの等モル量の縮合により製造され、該ジアミンは4～12個の炭素原子を含む。適切なポリアミドの例として、ポリヘキサメチレンアジポアミド(ナイロン6,6)、ポリヘキサメチレンアゼラアミド(ナイロン6,9)、ポリヘキサメチレンデカノアミド(ナイロン6,12)、ナイロン6、ナイロン11及びナイロン12等のナイロンが挙げられるが、これらに限定されない。適切であり得る他のポリアミドとして、例えば、商品名“PEBAX”の下にAtoChem Companyにより販売されているポリアミドブロックコポリマー；ポリカプロラクタム、ポリラウリンラクタム、ポリ-11-アミノウンデカン酸、及びビス(パラアミノシクロヘキシル)メタンドデカノアミド等のラクタムの開環により製造されたポリアミドを含むポリアミド；並びにそのようなポリマーの共重合及び三元共重合により製造されたポリアミドが挙げられる。ポリアミドは、好ましくは、200℃(392°F)を越える融点を有する。

【0013】第2ポリマー成分、成分Bは、軟化ポリマーであるように選択され、好ましくは、全バルーン材料組成物の約23～40重量%を構成するが、全ブレンド組成物の約5～90重量%の成分Bを含むバルーン材料のブレンドも、適切なものであり得る。一般に好ましい態様において、成分Bは、ショアーD硬度が75未満、好ましくは55未満の軟化ポリマー成分を含み、好ましくは、 α 、 β -エチレン列不飽和モノマー、一酸化炭素(CO)及び二酸化硫黄(SO₂)からなる群から選択された少なくとも1種の他のモノマーとエチレンとを含むエチレンコポリマーからなる群から選択されたエラストマーのエチレンコポリマーである。成分Bは、最も好ましくは、式E'X'又はE'X'Y'を有するエラストマーのエチレンコポリマーであり、式中、E'は、エチレンであり、該エチレンコポリマーの約60～85重量%を構成し、X'は、アクリレート又はメタクリレートモノマーであり、該エチレンコポリマーの約15～40重量%を構成し、Y'は、もし存在するなら、 α 、 β -エチレン列不飽和モノカルボン酸、ジカルボン酸又は無水物であり、該エチレンコポリマーの約0.5～15重量%を構成する。Y'の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸及び無水マレイン酸が挙げられるが、これらに限定されない。成分Bとしての使用に適し得る他のポリマー材料を挙げると、ポリエチレン-テレフタレート又はポリブチレン-テレフタレートの硬質セグメント、及びポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコールエーテル等のポリエーテルの軟質セグメントを含むポリエステルブロックコポリマー(上記

グリコールを1種以上含む)があり、例えば、商品名“HYTREL”の下にE.I. DuPont & DeNemours Co. から入手可能なものがある。そのようなコポリエステルポリマーの製造に使用可能な長鎖グリコールを挙げると、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-及び1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘプタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(オクタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ノナメチレンオキシド)グリコール及びポリ(1,2-ブチレンオキシド)グリコール等のポリ(アルキレンオキシド)グリコール(該アルキレン基は、2～10個の炭素原子を有する)、エチレンオキシドと1,2-プロピレンオキシドとのランダム又はブロックコポリマー、並びにホルムアルデヒドを、プロピレングリコール等のグリコールと、又はテトラメチレン及びペンタメチレングリコールの混合物等のグリコールの混合物と、及びポリ(アルキレンオキシド)のジカルボキシメチル酸から形成されたグリコールと反応させることにより製造したポリ-ホルマール；商品名“LOMOD”の下にGeneral Electric Companyにより製造されたものなどのポリエーテルイミドエステル；商品名“ARNITEL”の下にDutch State Mineから入手可能なポリエステル；商品名“PEBAX”の下にAtoChem Company から入手可能なものなどのポリアミドブロックコポリマー；並びに、エラストマーのエチレンプロピレンコポリマー、線状の低密度ポリエチレン(LLDPE)、及び無水マレイン酸を含む線状の低密度ポリエチレン(LLDPE)を含む、0.93未満の密度を有するポリオレフィンがある。

【0014】成分Bとして使用可能な、最も好ましいエチレンコポリマーを挙げると、エチレン/メチルアクリレート/二酸化硫黄(E/MA/SO₂)、エチレン/ブチルアクリレート/一酸化炭素(E/BA/CO)、エチレン/メチルアクリレート(E/MA)、エチレン/エチルアクリレート(E/EA)、エチレン/ブチルアクリレート(E/BA)、エチレン/ビニルアセテート(E/VA)、エチレン/メタクリル酸(E/MAA又はE/AA)、エチレン/ブチルアクリレート/メタクリル酸(E/BA/MAA又はE/BA/AA)、エチレン/メチルアクリレート/メタクリル酸(E/MA/MAA又はE/MA/AA)、エチレン/ブチルアクリレート/無水マレイン酸(E/BA/Manh)又はエチレン/メチルアクリレート/無水マレイン酸(E/MA/Manh)があるが、これらに限定されない。 α 、 β -エチレン列不飽和モノマーの1種が酸含有成分である場合、該ポリマーは、Na⁺、K⁺、Zn²⁺、Li⁺、Ca²⁺又はNH₄⁺等のイオンにより部分的に中和されていてよい。不飽和モノカルボン酸中の酸根は、ナトリウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、カリウム及びリチウムからなる群から選択された少なくとも1種の金属イオンにより0～80%が中和される。第3ポリマー成分、成

分Cは、好ましくは、相溶化剤又は界面活性剤として機能するエチレンコポリマーであり、第1ポリマー成分と共有結合を形成し、かつ第2ポリマー成分と相溶的に混じり合う。成分Cは、好ましくは、全ブレンド組成物の0~約2.5%を構成し、式E/X/Yを有しており、式中、Eは相溶化エチレンコポリマーの約67重量%、Xは約25重量%、Yは約8重量%であり、Eはエチレンであり、Xは、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルキルビニルエーテル、二酸化炭素、二酸化硫黄又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された α 、 β -エチレン列不飽和モノマーであり、該アルキル基は、1~12個の炭素原子を含み、例えば、ビニルアセテート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート及びメチルビニルエーテルである。Xは、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルキルビニルエーテル、一酸化炭素、二酸化硫黄又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された成分であってよい。より具体的には、Xは、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された成分0~35%からなっている。該アルキル基は、1~8個の炭素原子を含む。

【0015】Yは、反応性基を含む α 、 β -エチレン列不飽和モノマーであり、例えば、エポキシド、無水マレイン酸、イソシアネート又はオキサゾリン等であり、前記第1ポリマー成分と共有結合を形成する。ある好ましい実施態様において、Yは、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸及びイソシアナト-エチルメタクリレートからなる群から選択される。

【0016】一般的に好ましいある実施態様において、バルーン材料ブレンドの第1ポリマー成分は、約70~77重量%のポリエチレンテレフタレートを含み、約23~30重量%の成分Bは、式E'X'を有するエチレンコポリマーを含み、該式中、E'はエチレンで、エチレンコポリマーの約75重量%であり、X'は、エチレンメチルアクリレート、エチレンエチルアクリレート、エチレンプロピルアクリレート及びエチレンブチルアクリレートからなる群から選択され、エチレンコポリマーの約25重量%であり、約0.25~約2.5重量%の成分Cは、式E'XYを有するエチレンコポリマーであり、該式中、E'はエチレンで、成分Cの67重量%であり、Xは、エチレンアクリレート及びエチレンメタクリレートからなる群から選択され、成分Cの約25重量%であり、Yは、グリシジルメタクリレート、グリシジルエチルアクリレート及びグリシジルブチルアクリレートからなる群から選択され、成分Cの約8重量%である。第2ポリマー成分、成分Bは、最も好ましくは、エチレン/メチルアクリレート、エチレン/エチルアクリレート、エチレン/ブチルアクリレート、エチレン/メチルアクリレート/無水マ

レイン酸、エチレン/エチルアクリレート/無水マレイン酸、及びエチレン/ブチルアクリレート/無水マレイン酸からなる群から選択されたエラストマーのエチレンコポリマーであり、第3ポリマー成分、成分Cは、最も好ましくは、エチレンアクリレートエステルであり、Xは、メチルアクリレート、エチルアクリレート及びブチルアクリレートから選択され、Yは、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートからなる群から選択される。

【0017】更に、本発明の好ましい態様において、本発明のバルーン材料を、有利には、電子ビーム、 γ 線、紫外線又は分子線からの電離線を用いて照射して、該バルーン材料の特性を有意に変更して、より高い破裂圧等の改良バルーン機能を提供することができる。例えば、バルーン材料を、約10~100メガラドの電子ビーム及び100~200,000キロ電子ボルトのエネルギーに暴露すると、該バルーンから、より高い破裂強さ及びより高い耐疲労性が得られる。本発明のバルーン材料により、種々の障害をクロスする能力、良好なトラック、クロス、折りたたみ特性、定格破裂圧約100,000~150,000 NT/M² (約10~15atm)及び平均破裂圧約140,000~200,000 NT/M² (約14~20atm)を有する低いコンプライアンスを有する膨張カテーテルバルーンが提供される。また、本発明のバルーン材料から製造されたバルーンは、典型的には、ポリエチレンテレフタレートのものより、機械的作業による破損を受けにくい。電離線を照射してバルーン材料を強化すると、耐疲労性及び破裂強さが、実質的に強められ、定格破裂圧約120,000~140,000 NT/M² (約12~14atm)又はより高い平均破裂圧約190,000~200,000 NT/M² (約19~20atm)、及び約 0.02×10^{-1} ~ 0.03×10^{-1} mm/NT/M² (約0.02~0.03mm/atm)のコンプライアンスが提供される。

【0018】

【実施例】

実施例1

Shell Companyにより製造されたPET Traytuf 9506C(ポリエチレンテレフタレート)を80重量%、及びUnion Carbide Companyにより製造されたEEA(エチレンエチルアクリレート)DPDA 6182を20重量%含むポリマーブレンドを、低い剪断条件に設定した二軸スクリュウ押出機における配合により製造した。PET及びEEAは、80/20の重量比で混合した。PET/EEA混合物を、配合機のホッパーに入れた。バレル温度を、ゾーン1においては210℃(410°F)に、ゾーン2及び3においては254℃(490°F)に、ゾーン4及びバレルのヘッドにおいては249℃(480°F)に設定し、スクリュウ速度を1分あたり942ラジアン/分(150回/分)で維持し、材料をベレット化した。0.46mm(0.018インチ)の内径及び0.91mm(0.036インチ)の外径を有するバルーンチューブを、80/20のPET/EEAブレンドを用いて押出した。その80/20のPET/

EEA ブレンド材料を、乾燥させた。押出機のパレル及びダイ温度を、ゾーン1では199 °C(390 °F)に、ゾーン2では249 °C(480 °F)に、ゾーン3では260 °C(500 °F)に、クランプ、ダイ1及びダイ2では265 °C(510 °F)に設定した。前記ブレンドの溶融温度は、301 °C(574 °F)であった。バルーンチューブへの押出前に前記ブレンドの一部を走査型電子顕微鏡で検査し、EEA が、PET マトリックス内で界面付着性の乏しい、直径が1 μmより大きい球状粒子を形成することが分かった。また、押出バルーンチューブの断片を、走査型電子顕微鏡で検査し、EEA が、PET マトリックスから引出され、押出バルーンチューブにおいて細管を形成することが分かった。

【0019】実施例2

実施例1のPET と EEA とのブレンドを、相溶化剤として、Lotader AX8660の名の下にAtoChem Company から入手可能な第3成分E/EA/QMAを全ブレンド組成物の2重量%用いて、配合及びブレンドした。バルーンチューブへの押出前に前記ブレンドの一部を走査型電子顕微鏡で検査し、EEA が、PET マトリックス内でより良好な界面付着性を有するかなり良好な分散液を形成し、かつ、粒子がPET マトリックスから殆ど又は全く引出されないことが分かった。前記ブレンドから製造された押出バルーン

チューブの断片を走査型電子顕微鏡で調査し、EEA が、押出バルーンチューブにおいてチューブを形成しないこと、及びEEA の分散粒子がPET マトリックスに良好に付着することが分かった。前記材料は、実施例1のものよりも高い破裂圧約344,750 NT/M² (3.4atm、50psi)を有していた。

【0020】実施例3～10

また、Traytuf 9506C としてShell Company から入手可能であり、4×8×10⁷ NT/M² (7000psi、476atm)(非延伸)及び69～83×10⁶ NT/M² (10,000～12,000psi、68*

*1～817atm)(延伸)の引張強さ、400～500 %の伸び率(降伏後)、3×4～4×14×10⁹ NT/M² (500,000～600,000psi)の曲げ弾性率、並びに257 °C(494.6 °F)の融点を有するPET を用いて、バルーン材料ブレンドを形成した。DPDA 6182 としてUnion Carbide Company から入手可能であり、1×6×10⁷ NT/M² (2300psi)の引張強さ、670 %の伸び率、4×4×10⁷ NT/M² (6400psi)の曲げ弾性率、1.5のメルトインデックス、91Aのジュロメーター、85°C(185 °F)の融点、0.93g/cm³の密度、及び64のピカー軟化インデックスを有するEEAを、実施例3～5及び8～10において使用した。TC130 としてExxon Company から入手可能であり、8×3×10⁷ NT/M² (1200psi)の引張強さ、1600%の伸び率、2×3×10⁷ NT/M² (3300psi)の曲げ弾性率、20のメルトインデックス、85Aのジュロメーター、79°Cの融点、0.94g/cm³の密度及び50のピカー軟化インデックスを有するEMACを実施例6及び7において使用した。AtoChem Company から入手可能であり、2×0×10⁷ NT/M² (2910psi)の引張強さ、700 %の伸び率、0.5のメルトインデックス、84Aのジュロメーター、70°C(158 °F)の融点、及び43のピカー軟化インデックスを有するLotry 24MA005 (EMA)を、軟化成分として、実施例10において使用した。AtoChem Company から入手可能であり、3×5×10

NT/M² (509psi)の引張強さ、700%の伸び率、60のメルトインデックス、60Aのジュロメーター、63°C(145 °F)の融点、及び34のピカー軟化インデックスを有するLotader AX8660 (67%E、25%EA、8%QMA)を、相溶化剤として、実施例4～10において使用した。実施例3～10のブレンド組成物を、以下の表Iに挙げ、表IIに記載した配合条件下において配合し、表IIIに記載したチューブ押出し条件下で押出した。

【0021】

【表1】

表I

| 実施例 | PET% | EEA% | EMAC% | Lotry1% | Lotader% |
|-----|------|------|-------|---------|----------|
| 3 | 60 | 40 | — | — | — |
| 4 | 78.4 | 19.6 | — | — | 2 |
| 5 | 76 | 19 | — | — | 5 |
| 6 | 78.4 | — | 19.6 | — | 2 |
| 7 | 76 | — | 19 | — | 5 |
| 8 | 68.8 | 29.5 | — | — | 1.7 |
| 9 | 59.1 | 39.4 | — | — | 1.5 |
| 10 | 70 | — | — | 28 | 2 |

【0022】

※ ※【表2】

表II

| 実施例 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T1 °C | 210 | 210 | 210 | 204.4 | 204.4 | 204.4 | 204.4 | 135 |
| (° F) | (410) | (410) | (410) | (400) | (400) | (400) | (400) | (275) |
| T2 °C | 254.4 | 248.9 | 248.9 | 248.9 | 248.9 | 232.2 | 232.2 | 248.9 |
| (° F) | (490) | (480) | (480) | (480) | (480) | (450) | (450) | (280) |

| | 17 | | | | | 18 | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T 3 °C | 254.4 | 248.9 | 248.9 | 254.4 | 254.4 | 251.7 | 251.7 | 279.4 |
| (° F) | (490) | (480) | (480) | (490) | (490) | (485) | (485) | (535) |
| T 4 °C | 248.9 | 260 | 260 | 268.3 | 268.3 | 260 | 260 | 290.6 |
| (° F) | (480) | (500) | (500) | (515) | (515) | (500) | (500) | (555) |
| Tヘッド °C | 248.9 | 260 | 260 | 268.3 | 268.3 | 260 | 260 | 290.6 |
| (° F) | (480) | (500) | (500) | (515) | (515) | (500) | (500) | (555) |
| Rad/分 | 942.5 | 942.5 | 942.5 | 942.5 | 942.5 | 942.5 | 942.5 | 942.5 |
| (回/分) | (150) | (150) | (150) | (150) | (150) | (150) | (150) | (150) |
| 乾燥 °C | 148.9 | 93.3 | 93.3 | 93.3 | 93.3 | 93.3 | 93.3 | 93.3 |
| (° F) | (300) | (200) | (200) | (200) | (200) | (200) | (200) | (200) |

【0023】

* * 【表3】

表III

| 実施例 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T 1 °C | 198.9 | 204.4 | 204.4 | 187.8 | 204.4 | 207.2 |
| (° F) | (390) | (400) | (400) | (370) | (400) | (405) |
| T 2 °C | 248.9 | 248.9 | 248.9 | 221.1 | 248.9 | 251.7 |
| (° F) | (480) | (480) | (480) | (430) | (480) | (485) |
| T 3 °C | 260 | 265.6 | 265.6 | 248.9 | 260 | 254.4 |
| (° F) | (500) | (510) | (510) | (480) | (500) | (490) |
| T クランプ °C | 265.6 | 265.6 | 265.6 | 248.9 | 260 | 254.4 |
| (° F) | (510) | (510) | (510) | (480) | (500) | (490) |
| T ダイ 1, °C | 256.6 | 256.6 | 256.6 | 248.9 | 260 | 254.4 |
| (° F) | (510) | (510) | (510) | (480) | (500) | (490) |
| T ダイ 2, °C | 256.6 | 256.6 | 256.6 | 248.9 | 260 | 260 |
| (° F) | (510) | (510) | (510) | (480) | (500) | (500) |
| 内径mm | 0.457 | 0.508 | 0.508 | 0.508 | 0.508 | 0.508 |
| (インチ) | (0.018) | (0.020) | (0.020) | (0.020) | (0.020) | (0.020) |
| 外径mm | 0.914 | 1.02 | 1.02 | 1.02 | 1.02 | 1.02 |
| (インチ) | (0.036) | (0.040) | (0.040) | (0.040) | (0.040) | (0.040) |
| 乾燥 °C | 65.6 | 65.6 | 65.6 | 65.6 | 65.6 | 65.6 |
| (° F) | (150) | (150) | (150) | (150) | (150) | (150) |

【0024】実施例11

実施例11において、ブレンド組成物を、実施例1の方法に従って配合した。内径4.57mm(0.18インチ)、外径0.914mm(0.036インチ)、及び二層の厚さ(double wall thickness) 0.034mm(0.00135インチ)を有するチューブを押出した。前記チューブから形成したバルーンを25メガラドの放射線に暴露したところ、該バルーンは、平均破裂圧 $1 \times 72 \times 10^6$ NT/M² (250psi, 17atm)を有していた。

実施例12及び13

実施例12及び13において、ブレンド組成物を、実施例2の方法に従って配合した。実施例12においては、内径0.508mm(0.020インチ)及び外径1.02mm(0.040インチ)を有するチューブを押出した。外径3.02mm(0.119インチ)及びDWT 0.038(0.0015インチ)のバルーンを形成し、40メガラドの放射線に暴露したところ、より高い破裂圧を示した。例えば、前記チューブから形成されたバルーンは、平均破裂圧 $1 \times 97 \times 10^6$ NT/M² (285psi, 19.4atm)を有していた。外径3.04mm(0.1195インチ)、DWT 0.037m

m(0.00145インチ)のバルーンを、チューブから形成し、放射線に暴露しなかった場合、該バルーンは、平均破裂圧 $1 \times 7 \times 10^6$ NT/M² (252psi, 17.1atm)を有していた。

【0025】実施例14及び15

実施例14及び15において、Shell Companyにより製造されたPET Traytuf 9506Cを90重量%、及び商品“SURLY N”の下にDuPont DeNemours Companyから入手可能なエチレン及びメタクリル酸のイオノマー樹脂を10重量%含むポリマーブレンドをブレンドした。前記材料を別々に乾燥した。内径0.533mm(0.021インチ)及び外径0.826mm(0.0325インチ)を有するバルーンチューブを、この90/10のブレンドを用いて押出した。押出機のバレル及びダイ温度を、ゾーン1は237.8 °C(460 °F)に、ゾーン2は251.7 °C(485 °F)に、ゾーン3は260 °C(500 °F)に、ダイ1は271.1 °C(520 °F)に、そしてダイ2は271.1 °C(520 °F)に設定した。実施例14において、バルーンを形成したところ、その材料は、平均破裂圧 $1 \times 4 \times 10^6$ NT/M² (207psi, 14.1atm)を有していた。実施

例15において、チューブを実施例13のように形成した。前記チューブを、20メガラドの放射線に暴露した。形成されたバルーンは、平均破裂圧 $1 \times 76 \times 10^6$ NT/M² (255psi, 17.3atm) を有していた。本発明の特定の型について説明及び記載してきたが、本発明の精神及び範囲を逸脱*

*することなく様々な変更が可能であることは、前述の記載から明らかであろう。従って、本発明を限定することを意図するものではなく、本発明は、請求の範囲によってのみ限定される。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 弁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----------------------|--------|
| C 0 8 L 67/00 | L P A | | | |
| 77/00 | L Q R | | | |
| (72)発明者 タイ チェン | | | (72)発明者 ウダヤン バテル | |
| アメリカ合衆国 カリフォルニア州 | | | アメリカ合衆国 カリフォルニア州 | |
| 94044 マウンテン ヴィュー ケンゾー | | | 95111 サン ホセ ナイツ ヘヴン ウ | |
| コート 3375 | | | エイ 155 | |
| (72)発明者 ケタン ムニ | | | (72)発明者 ロバート サルトマン | |
| アメリカ合衆国 カリフォルニア州 | | | アメリカ合衆国 カリフォルニア州 | |
| 95126 サン ホセ フロンティア トレ | | | 94062 レドウッド シティ レイクヴィ | |
| イル ドライヴ 97 | | | ユー ウェイ 1016 | |

【外国語明細書】

1. Title of Invention

POLYMER BLENDS FOR USE IN MAKING MEDICAL DEVICES
INCLUDING CATHETERS AND BALLOONS
FOR DILATATION CATHETERS

2. Claims

1. A polymeric blend material, comprising:
about 10% to 95% by weight of the total blend
composition of a first polymeric component selected from the
group consisting of polyesters and polyamides, said
polyesters being prepared from the group of dicarboxylic
acids selected from aromatic dicarboxylic acids having from 8
to 14 carbon atoms and aliphatic dicarboxylic acids having
from 2 to 12 carbon atoms, and at least one glycol having
from 2 to 12 carbon atoms, and at least one glycol selected
from the group consisting of glycols having the formula
 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, where n is an integer from 2 to 10, neopentyl
glycol and cyclohexane dimethanol, and said polyamides being
branched or straight chain polyamides having a molecular
weight of at least 5000;
about 5% to 90% by weight of the total blend
composition of a second polymer component having a Shore
hardness less than 75 D, selected from the group consisting
of polyolefins having a density less than 0.93 gms/cm³,
ethylene copolymers, polyester block copolymers, and
polyamide block copolymers.

2. A catheter material formed from a blend of
polymeric components, comprising:
about 10% to 95% by weight of the total blend of a
first polymeric component selected from the group consisting
of polyesters and polyamides, said polyesters being prepared
from the group of dicarboxylic acids selected from aromatic
dicarboxylic acids having from 8 to 14 carbon atoms and
aliphatic dicarboxylic acids having from 2 to 12 carbon
atoms, and at least one glycol selected from the group
consisting of glycols having the formula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, where n
is an integer from 2 to 10, neopentyl glycol and cyclohexane
dimethanol, and said polyamides being branched or straight

E is ethylene,

X is an α , β -ethylenically unsaturated monomer derived from at least one of alkylacrylate, alkylmethacrylate, alkyl vinyl ether, carbon monoxide, sulfur dioxide, or mixtures thereof, where the alkyl groups contain 1 to 12 carbon atoms, and

Y is an α , β -ethylenically unsaturated monomer containing a reactive group that forms a covalent bond with said first polymeric component.

5. The material of claim 4, wherein said compatibilizing ethylene copolymer comprises from about 0.25% to about 2.5% by weight of the total blend composition.

6. The material of claim 4 or 5, wherein X is selected from the group consisting of vinyl acetate, methylacrylate, butylacrylate, and methyl vinyl ether.

7. The material of claim 4 or 5, wherein X is a moiety derived from at least one of alkyl acrylate, alkyl methacrylate, alkyl vinyl ether, carbon monoxide, sulfur dioxide, or mixtures thereof.

8. The material of any one of claims 4-7, wherein Y is an α , β -ethylenically unsaturated monomer containing a reactive group selected from the group consisting of epoxide, maleic anhydride, isocyanate, or oxazoline.

9. The material of claim 8 wherein the α , β -ethylenically unsaturated monomer comprises an unsaturated monocarboxylic acid containing an acid moiety, and the acid moiety in the unsaturated monocarboxylic acid is neutralized

at least partially by at least one metal ion selected from the group consisting of sodium, zinc, magnesium, calcium, potassium, and lithium.

10. The material of any one of claims 4-7, wherein Y is selected from the group consisting of glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, maleic anhydride, and isocyanato-ethylmethacrylate.

11. The material of any one of claims 4-7, wherein Y is a moiety derived from at least one alkyl acrylate, alkyl methacrylate, or mixtures thereof, where the alkyl groups contain 1 to 8 carbon atoms.

12. The material of any one of claims 4-7, wherein Y is selected from the group consisting of glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, and epoxide-containing copolymerizable monomers.

13. The material of claim 4, wherein X is ethylene, and is 67% by weight of the compatibilizing ethylene copolymer; X is selected from the group of methylacrylate, ethylacrylate and butylacrylate, and is about 15% to 30% by weight of the compatibilizing ethylene copolymer; and Y is selected from the group consisting of glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, and is about 8% by weight of the compatibilizing ethylene copolymer.

14. The material of any one of claims 1-13, wherein said first polymeric component comprises about 60% to 77% of the total blend composition, and is selected from the group consisting of polyethylene-terephthalate, polybutylene-

terephthalate, glycol-modified polyethylene terephthalate, 1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate/isophthalate copolymer, linear homopolymer esters derived from aromatic dicarboxylic acids and glycols of the general formula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ where n is an integer from 2 to 10.

15. The material of any one of claims 1-13, wherein said first polymeric component is a polyester having glycol segments selected from the group consisting of ethylene glycol; 1,3-trimethylene glycol; 1,4-tetramethylene glycol; 1,6-hexamethylene glycol; 1,8-octamethylene glycol; 1,10-decamethylene glycol; 2,2-dimethyl-1,3-propane diol; 1,3-propylene glycol; 1,4-butylene glycol; neopentyl glycol and cyclohexane dimethanol.

16. The material of any one of claims 1-15, wherein said second polymeric component is a softening ethylene copolymer comprising about 23% to 40% by weight of the total blend composition, and said softening ethylene copolymer contains ethylene and at least one other monomer selected from the group consisting of α , β -ethylenically unsaturated monomers, carbon monoxide, and sulfur dioxide.

17. The material of any of the polymeric blends or polymeric components of claim 16, wherein one of the α , β -ethylenically unsaturated monomers is an acid-containing moiety, and the copolymer is partially neutralized with an ion selected from the group consisting of sodium, potassium, zinc, lithium, calcium, and ammonium.

18. The material of any one of claims 1-15, wherein said second polymeric component is a softening ethylene copolymer comprising about 23 to 40% by weight of

the total blend composition, and the ethylene copolymer has the formula E'X' or E'X'Y', where E' is ethylene, and is about 60% to 85% by weight of the ethylene copolymer, and where X' is about 15% to 40% by weight of the ethylene copolymer, and X' is selected from the group consisting of methylacrylate, ethylacrylate, propylacrylate, butylacrylate, and mixtures thereof, and Y' is selected from the group consisting of α , β -ethylenically unsaturated monocarboxylic acids, α , β -ethylenically unsaturated dicarboxylic acids, and anhydrides comprising about 0.5% to 15% by weight of the ethylene copolymer.

19. The material of any one of claims 1-15, wherein said second polymeric component is a softening ethylene copolymer comprising about 23% to 40% by weight of the total blend composition, and the ethylene copolymer is selected from the group consisting of ethylene/methylacrylate/sulfur dioxide, ethylene/butylacrylate/carbon monoxide, ethylene/methylacrylate, ethylene ethylacrylate, ethylene/butylacrylate, ethylene/vinylacetate, ethylene/methacrylic acid, ethylene/butylacrylate/methacrylic acid, ethylene/methylacrylate/methacrylic acid, ethylene/methylacrylate/maleic anhydride, ethylene/ethylacrylate/maleic anhydride, and ethylene/butylacrylate/maleic anhydride.

20. The material of any one of claims 1-15, wherein said second polymeric component is a polyolefin selected from the group consisting of elastomeric ethylene-propylene copolymers, linear low density polyethylene, and linear low density polyethylene including maleic anhydride.

21. The material of any one of claims 1-15, wherein said second polymeric component is a polyester block copolymer comprising at least one segment selected from the group consisting of polyethylene-terephthalate and polybutylene-terephthalate, and at least one segment of a polyether.

22. The material of claim 21, wherein said polyether is selected from the group consisting of polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol ethers, polyetherimide esters, and poly(alkylene oxide) glycols in which the alkylene group has 2 to 10 carbon atoms.

23. The material of claim 21, wherein said polyether is selected from the group consisting of poly(ethylene oxide) glycol, poly(1,2- and 1,3-propylene oxide) glycol, poly(tetramethylene oxide) glycol, poly(pentamethylene oxide) glycol, poly(hexamethylene oxide) glycol, poly(heptamethylene oxide) glycol, poly(octamethylene oxide) glycol, poly(nonamethylene oxide) glycol, poly(1,2-butylene oxide) glycol, random or block copolymers of ethylene oxide and 1,2-propylene oxide, and poly-formals prepared by reacting formaldehyde with glycols, glycols formed from dicarboxymethyl acids of poly(alkylene oxides), and mixtures thereof.

24. The material of claim 23, wherein the polyether is propylene glycol.

25. The material of claim 23, wherein the polyether is a mixture of tetramethylene glycol and pentamethylene glycol.

26. The material of any one of claims 1-13, wherein said first polymeric component is at least one polyamide selected from the group consisting of polyamides produced by condensation of equimolar amounts of a saturated dicarboxylic acid containing from 4 to 12 carbon atoms with a diamine, in which the diamine contains from 4 to 12 carbon atoms, and copolymers or terpolymers thereof.

27. The material of claim 26, wherein said polyamide has a melting point in excess of 200 °C (392 °F).

28. The material of any one of claims 1-13, wherein said first polymeric component is at least one polyamide selected from the group consisting of nylon 12, nylon 11, nylon 6,12, nylon 6,6, nylon 6, nylon 6,9, nylon 6,10, polyamide block copolymers, polyamides produced by the ring opening of lactams, poly-11-amino-undecanoic acid, bis(paraaminocyclohexyl) methane dodecanoamide, and copolymers or terpolymers thereof.

29. The material of any one of claims 1-28, wherein said material is irradiated.

30. The material of claim 29, wherein material is irradiated using ionising radiation generated by any of an electron beam, gamma rays, ultraviolet light, or a molecular beam.

3. Detailed Description of Invention

Field of the Invention

This invention relates generally to a novel polymer blend that can be extruded, molded, or otherwise formed into articles of manufacture having certain desired characteristics. As examples, the polymer blend of the invention can be processed to form medical catheters and more particularly concerns a balloon material for medical balloon dilatation catheters made from blends of a first crystalline polymer component, and a second softening polymer component. The balloon material also can include a third compatibilizing polymer component. While the invention herein relates generally to polymer blends, it will be discussed in terms of preferred end uses in medical devices such as catheters and dilatation balloons. The subsequent discussion is not meant to be limiting and is by way of examples and preferred uses.

Description of Related Art

Catheters are well known for their usefulness in medical applications, and in particular angioplasty procedures, for opening blood vessels or other passageways in the body that may be blocked by obstructions or stenosis. Dilatation catheters generally are formed from thin, inflexible tubing having an inflatable balloon at or near a distal tip of the tubing that can be inflated with fluid pressure, which is communicated to the balloon through a lumen of the tubing. In a typical angioplasty procedure, the balloon dilatation catheter is passed through the vasculature to the location of a stenosis in an artery, and the balloon is inflated to a pre-determined size and shape to open the blocked artery.

It is desirable for balloons of balloon dilatation catheters to be capable of inflating to a diameter of typically five to six times their uninflated diameter, in order to be

able to open an obstructed vessel. Other desirable properties of balloons for such balloon dilatation catheters include strength, softness, flexibility and a thin, low, profile, which properties are important for achieving the performance characteristics of folding in an uninflated state, tracking, crossing and re-crossing the area of the obstruction or stenosis in a vessel in an uninflated state. In addition, properties of burst strength, compliance and fatigue increasingly have been important in the continuing effort to create thinner, lower profile balloons for balloon dilatation catheters with an ability to track, cross and re-cross increasingly narrow passages in obstructed vessels. For purposes of this description, the ability to cross is defined as the ability of a balloon of a balloon dilatation catheter to pass through a stenosis; the ability to re-cross is defined as the ability of the balloon of a balloon dilatation catheter to pass through a stenosis more than once, or to pass through more than one stenosis; and the ability to track is defined as the ability of balloon of a balloon dilatation catheter to pass over a guidewire through the tortuous curves of the vasculature, while it is being guided to and from the location of a stenosis.

Polymeric materials that have been used for making medical devices, catheters, dilatation catheters, and balloons for balloon dilatation catheters include polyethylene, polyolefins, polyvinyl chloride, polyester, polyimide, polyethylene terephthalate (PET), polyamides, nylon, polyurethane, and the like. Balloons made of soft polyolefin or ethylene copolymers typically can be folded, and track and cross well, so that the materials often can be used more than once, and can be used to cross multiple lesions. However, such balloons also commonly have high balloon compliance and low burst strengths, with rated burst pressure of about 80,000-90,000 NT/M² (about 8-9 atm), and a mean burst pressure of about 100,000-150,000 NT/M² (about 10-15 atm). Balloons made from polyethylene terephthalate commonly are stronger, with a higher rated burst pressure of about 140,000-180,000 NT/M²

(about 14-18 atm), and a mean burst pressure of about 180,000-250,000 NT/M² (about 18-25 atm). However, dilatation catheter balloons made of PET generally are stiff, cannot be folded and re-folded readily, and are susceptible to acquiring defects during mechanical handling. Dilatation catheter balloons made of PET also are susceptible to pin-hole failures that can cause jet-streaming of pressurized fluid within an artery, and can lead to a dissection of the artery. As a result, to reduce the likelihood of pin-hole failures, clinical applications of balloons made of this type of material generally have been limited to thicker balloons that commonly are limited to a single use and to crossing a single lesion.

Examples of prior art compositions that may be suitable in forming medical devices such as catheters, dilatation catheters, and balloon materials for use in angioplasty procedures include U.S. Patent No. 4,753,980 (Deyrup); U.S. Patent No. 4,172,859 (Epstein); U.S. Patent No. 5,091,478 (Saltman); U.S. Patent No. 5,306,246 (Sahatjian et al.); U.S. Patent No. 4,254,774 (Boretos); U.S. Patent No. 4,964,409 (Tremulis); and U.S. Patent No. 5,017,325 (Jackowski et al.), all of which are incorporated herein by reference.

These references are presented by way of example only and are not intended to be exhaustive of the prior art.

It would be desirable to provide a polymeric blend for balloons for balloon dilatation catheters with a combination of the best features of the softer balloon materials and the stronger balloon materials, including good flexibility, folding, track, cross and re-cross capability, with a thin, low-profile, a high resistance to fatigue, low compliance, and high burst strength, with a lower susceptibility to defects resulting from mechanical handling, and a lower susceptibility to pin-hole defects, compared with balloons made from polyethylene terephthalate. The present invention meets these needs.

SUMMARY OF THE INVENTION

Briefly, and in general terms, the present invention provides for a catheter and/or balloon material formed from a blend of polymeric components that has surprisingly high-rated burst and mean burst pressure, and has low compliance and excellent fatigue resistance, along with excellent folding and performance characteristics, such as track, cross and re-cross, allowing for construction of dilatation catheter balloons with the ability to cross multiple lesions.

The invention accordingly provides for a catheter and/or balloon material formed from a blend composition of a first crystalline polymeric component and a second softening polymeric component. While the first and second polymeric components essentially are incompatible in that these components are immiscible and do not normally bond together well, a third compatibilizing agent can be added to the balloon material that helps to strengthen the interface between the two incompatible materials, and to facilitate blending of the first two polymeric components.

The first polymeric component generally consists of about 10-95% by weight of the total blend composition, and in one preferred embodiment can be a polyester prepared from the group of dicarboxylic acids selected from aromatic dicarboxylic acids, having from 8 to 14 carbon atoms, and aliphatic dicarboxylic acids, having from 2 to 12 carbon atoms, and at least one glycol selected from the group consisting of glycols having the formula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, where n is an integer from 2 to 10, neopentyl glycol and cyclohexane dimethanol. In an alternative embodiment, the first polymeric component can be a branched or straight chain polyamide having a molecular weight of at least about 5000. The second polymeric component generally consists of about 5-90% by weight of the total blend composition, is selected to have a Shore hardness less than 75 D, and preferably less than 55 D, and is selected from the group consisting of ethylene copolymers, polyolefins having a density less than 0.93, polyester block copolymers and

polyamide block copolymers. The third polymeric component generally consists of an amount of a compatibilizing ethylene copolymer that is less than about 2.5% by weight of the total balloon material blend, and that preferably is about 0.25% to about 2.5% by weight of the total balloon material blend, and that has the formula E/X/Y where E is ethylene, X is an α , β -ethylenically unsaturated monomer derived from at least one of vinyl acetate, alkylacrylate, alkylmethacrylate, alkyl vinyl ether, carbon dioxide, sulfur dioxide, or mixtures thereof, where the alkyl groups contain 1-12 carbon atoms; and Y is an α , β -ethylenically unsaturated monomer containing a reactive group that will form a covalent bond with the first polymeric component. Alternatively, suitable catheter and/or balloon materials can be prepared that contain up to about 20% by weight of the third polymeric component.

The first polymeric component preferably comprises about 60-77% of the total blend composition, and in a preferred embodiment is selected from the group consisting of polyethylene-terephthalate, polybutylene-terephthalate, glycol modified polyethylene-terephthalate, 1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate/isophthalate copolymer, linear homopolymer esters derived from aromatic dicarboxylic acids and glycols of the general formula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ where n is an integer from 2 to 10, in a preferred aspect of the invention, the second polymeric component is a softening ethylene copolymer comprising about 23-40% by weight of the total blend composition, and contains ethylene and at least one other monomer selected from the group consisting of α , β -ethylenically unsaturated monomers, carbon monoxide, and sulfur dioxide. In one particularly preferred embodiment, the softening ethylene copolymer has the formula E'X' or E'X'Y', where E' is ethylene, and is about 60-85% by weight of the ethylene copolymer, and where X' is about 15-40% by weight of the ethylene copolymer, and X' is selected from the group consisting of methylacrylate, ethylacrylate, propylacrylate, butylacrylate, and mixtures thereof, and Y', if present, is an α , β -ethylenically unsaturated monocarboxylic acid, di-acid or

anhydride comprising about 0.5-15% by weight of the ethylene copolymer. Examples of Y' include but are not limited to acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid and maleic anhydride. Where one of the X' or Y' monomers is an acid-containing moiety, the polymer can also be at least partially neutralized with an ion selected from the group of sodium, potassium, zinc, lithium, calcium, and ammonium. In a preferred embodiment, in the third polymeric component, X is selected from the group consisting of vinyl acetate, methylacrylate, butylacrylate, and methyl vinyl ether, Y is an α , β -ethylenically unsaturated monomer containing a reactive group selected from the group consisting of epoxide, maleic anhydride, isocyanate, or oxazoline. In one preferred embodiment, Y is selected from the group consisting of glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, and epoxide-containing copolymerizable monomers. In one currently particularly preferred embodiment, in the third polymeric component, Z is ethylene, and is 67% by weight of the compatibilizing ethylene copolymer; X is selected from the group of methylacrylate, ethylacrylate, and butylacrylate, and is about 15-30% by weight of the compatibilizing agent; and Y is selected from the group consisting of glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, and is about 8% by weight of the compatibilizing agent. These and other aspects and advantages of the invention will become apparent from the following detailed description of the preferred embodiments.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention relates to a polymer blend having certain characteristics generally desirable in medical devices. The polymer blend described herein is particularly suitable for use in forming medical products such as catheters, dilatation catheters, and, preferably, balloon material, for use with catheters.

While dilatation catheter balloons made of soft polyolefin or ethylene copolymer materials generally have good

performance characteristics, such balloons also commonly have high balloon compliance and low burst strength. Dilatation catheter balloons made from strong polymeric materials such as polyethylene terephthalate have higher rated burst pressure and mean burst pressure, but generally are stiff, cannot readily be folded and re-folded, are susceptible to acquiring defects from mechanical handling, and are susceptible to pin-hole failures that can seriously injure the vasculature of a patient. While the embodiments discussed herein refer generally to balloon materials, it is to be understood that the invention relates to catheters, as well, which have the polymer blends as described.

The invention accordingly is embodied in a balloon material for balloon dilatation catheters with a combination of the best features of the softer balloon materials and the stronger balloon materials, including high burst strength, low compliance, good flexibility, high resistance to fatigue, the ability to fold, track, cross and re-cross well, and with a lower susceptibility to defects through mechanical handling, and a lower susceptibility to pin-hole defects, compared with balloons made from polyethylene terephthalate. The balloon material is formed from a blend of three polymeric components, comprising a strong polymeric component and a softening polymeric component that are generally incompatible with each other, and a compatibilizing polymeric component that forms a covalent bond with one of the first two polymeric components, and prevents the first two polymeric components from separating when formed as a balloon for a balloon dilatation catheter.

The first polymeric component, component A, preferably is a relatively strong crystalline polymer, preferably comprising about 60-77% of the total blend composition, although blend compositions of the invention comprising as little as 10% or as much as 95% of the total blend composition also may be suitable. In one currently preferred embodiment, component A comprises polyethylene terephthalate, but also can comprise other polyesters, or polyamides. Other polyesters which can be used as component A include polyesters prepared from an aromatic dicarboxylic

acid having from 8 to 14 carbon atoms and at least one glycol, including those having the formula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, where n is an integer of 2 to 10, neopentyl glycol and cyclohexane dimethanol. The dicarboxylic acid may also be an aliphatic dicarboxylic acid having from 2 to 12 carbon atoms. Examples of other suitable polyesters include, but are not limited to, polybutylene-terephthalate (PBT), glycol-modified polyethylene terephthalate (PETG), 1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate/isophthalate copolymer and other linear homopolymer esters derived from aromatic dicarboxylic acids and glycols of the general formula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, where n is an integer from 2 to 10. Such aromatic dicarboxylic acids include isophthalic, bibenzoic, naphthalene-dicarboxylic including the 1,5-; 2,6-; and 2,7-naphthalenedicarboxylic acids; 4,4'-diphenylenedicarboxylic acid; bis(p-carboxyphenyl) methane; ethylene-bis-p-benzoic acid; 1,4-tetramethylene bis(p-oxybenzoic) acid; ethylene bis(p-oxybenzoic) acid; 1,3-trimethylene bis(p-oxybenzoic) acid; and 1,4-tetramethylene bis(p-oxybenzoic) acid. Preferred glycols include ethylene glycol; 1,3-trimethylene glycol; 1,4-tetramethylene glycol; 1,6-hexamethylene glycol; 1,8-octamethylene glycol; 1,10-decamethylene glycol; 2,2-dimethyl-1,3-propane diol; 1,3-propylene glycol; 1,4-butylene glycol; neopentyl glycol and cyclohexanediol.

Polyamides which are suitable for use as component A include branched or straight chain polyamides having a molecular weight of at least 5000, and commonly referred to as nylons; produced by condensation of equimolar amounts of a saturated dicarboxylic acid containing from 4 to 12 carbon atoms with a diamine, in which the diamine contains from 4 to 12 carbon atoms. Examples of suitable polyamides include, but are not limited to, nylons such as polyhexamethylene adipamide (nylon 6,6), polyhexamethylene azelaamide (nylon 6,9), polyhexamethylene sebacamide (nylon 6,10), polyhexamethylene dodecanoamide (nylon 6,12), nylon 6, nylon 11, and nylon 12. Other polyamides that can be suitable include polyamide block copolymers such as those sold under the trade name "PEBAX" by

the AtoChem Company; polyamides including polyamides produced by the ring opening of lactams such as polycaprolactam, polylauric lactam, poly-11-amino-undecanoic acid, and bis(paraaminocyclohexyl) methane dodecanoamide; and polyamides prepared by the copolymerization or terpolymerization of such polymers. The polyamides preferably have a melting point in excess of 200 °C (392 °F).

The second polymeric component, component B, is selected to be a softening polymer, preferably comprising about 23-40% by weight of the total balloon material composition, although blends of the balloon material comprising as little as 5% of component B and as much as 90% of the total blend composition also may be suitable. In a currently preferred embodiment, component B comprises a softening polymer component having a Shore hardness less than 75 D, and preferably less than 55 D, and preferably is an elastomeric ethylene copolymer selected from the group of ethylene copolymers comprising ethylene and at least one other monomer selected from the group of α , β -ethylenically unsaturated monomers, carbon monoxide (CO), sulfur dioxide (SO₂). Component B is most preferably an elastomeric ethylene copolymer having the formula E'X' or E'X'Y', where E' is ethylene and comprises about 60-85% by weight of the ethylene copolymer, X' is acrylate or methacrylate monomer, comprising about 15-40% of the ethylene copolymer, and Y', if present, is an α , β -ethylenically unsaturated monocarboxylic acid, di-acid or anhydride comprising about 0.5-15% by weight of the ethylene copolymer. Examples of Y' include but are not limited to acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid and maleic anhydride. Other polymeric materials that may be suitable for use as component B include, but are not limited to, polyester block copolymers (containing one or more of the following glycols) comprising hard segments of polyethylene-terephthalate or polybutylene-terephthalate, and soft segments of polyether such as polyethylene glycol, polypropylene glycol or polytetramethylene glycol ethers, such as those available under the tradename "HYTREL" from the E.I. DuPont & DeNemours Co. Long-chain

glycols, which can be used to prepare such copolyester polymers, include poly(alkylene oxide), glycols in which the alkylene group has 2-10 carbon atoms, such as poly(ethylene oxide) glycol, poly(1,2- and 1,3- propylene oxide) glycol, poly(tetramethylene oxide) glycol, poly(pentamethylene oxide) glycol, poly(hexamethylene oxide) glycol, poly(heptamethylene oxide) glycol, poly(octamethylene oxide) glycol, poly(nonamethylene oxide) glycol, and poly(1,2-butylene oxide) glycol, random or block copolymers of ethylene oxide and 1,2-propylene oxide, and poly-formals prepared by reacting formaldehyde with glycols, such as propylene glycol, or mixtures of glycols, such as a mixture of tetramethylene and pentamethylene glycols, and glycols formed from dicarboxymethyl acids of poly(alkylene oxides); polyetherimide esters such as those produced under the tradename "LOMOD" by the General Electric Company; polyesters available from Dutch State Mines under the trade name "ARNITEL"; polyamide block copolymers, such as those available from the AtoChem Company under the tradename "PEBAX"; and polyolefins having a density less than 0.93, including elastomeric ethylene-propylene copolymers, linear low density polyethylene (LLDPE), and linear low density polyethylene (LLDPE) including maleic anhydride.

The most preferred ethylene copolymers which can be used as component B include, but are not limited to, ethylene/methylacrylate/sulfur dioxide (E/MA/SO₂), ethylene/butylacrylate/carbon monoxide (E/BA/CO), ethylene/methylacrylate (E/MA), ethylene ethylacrylate (E/EA), ethylene/butylacrylate (E/BA), ethylene/vinylacetate (E/VA), ethylene/methacrylic acid (E/MAA or E/AA), ethylene/butylacrylate/methacrylic acid (E/BA/MAA or E/BA/AA), ethylene/methylacrylate/methacrylic acid (E/MA/MAA or E/MA/AA), ethylene/butylacrylate/maleic anhydride (E/BA/Manh) or ethylene/methylacrylate/maleic anhydride (E/MA/Manh). Where one of the α , β -ethylenically unsaturated monomers is an acid-containing moiety, the polymer can be partially neutralized with an ion such as Na⁺, K⁺, Zn⁺⁺, Li⁺, Ca⁺⁺, NH₄⁺, or the like. The acid groups in the unsaturated mono-carboxylic acid

are neutralized from 0-80% by at least one metal ion selected from the group consisting of sodium, zinc, magnesium, calcium, potassium, and lithium. The third polymeric component, component C, preferably is an ethylene copolymer that functions as a compatibilizing agent or surfactant, in that it forms a covalent bond with the first polymeric component, and blends compatibly with the second polymeric component. Component C preferably comprises from zero to about 2.5% of the total blend composition, having the formula E/X/Y, where E is about 67%, X is about 25%, and Y is about 8% by weight of the compatibilizing ethylene copolymer, and

E is ethylene,

X is an α , β -ethylenically unsaturated monomer derived from at least one of alkylacrylate, alkylmethacrylate, alkyl vinyl ether, carbon dioxide, sulfur dioxide, or mixtures thereof, where the alkyl groups contain 1-12 carbon atoms, such as vinyl acetate, methylacrylate, butylacrylate, and methyl vinyl ether. X can, for example, be a moiety derived from at least one of alkyl acrylate, alkyl methacrylate, alkyl vinyl ether, carbon monoxide, sulfur dioxide, or mixtures thereof. More specifically, X can, for example, consist of 0-35 weight percent of a moiety derived from at least one alkyl acrylate, alkyl methacrylate, or mixtures thereof where the alkyl groups contain 1-8 carbon atoms.

Y is an α , β -ethylenically unsaturated monomer containing a reactive group, such as epoxide, maleic anhydride, isocyanate, or oxazoline, for example, that forms a covalent bond with said first polymeric component. In one preferred embodiment, Y is selected from the group consisting of glycidyl methacrylate and glycidyl acrylate, maleic anhydride, and isocyanato-ethylmethacrylate.

In one currently preferred embodiment the first polymeric component of the balloon material blend comprises about 70-77% by weight polyethylene terephthalate; about 23-30% by weight of component B, which comprises an ethylene copolymer having the formula E'X', where E' is ethylene, and is about 75% by weight of the ethylene copolymer, and X' is selected from

the group of ethylene methacrylate, ethylene ethylacrylate, ethylene propylacrylate, and ethylene butylacrylate, and is about 25% by weight of the ethylene copolymer; and from about 0.25% to about 2.5% by weight of component C, which is an ethylene copolymer having the formula EXY, where E is ethylene, and is 67% by weight of component C; X is selected from the group of ethylene acrylate and ethylene methacrylate, and is about 25% by weight of component C; and Y is selected from the group consisting of glycidyl methacrylate, glycidyl ethylacrylate, and glycidyl butylacrylate, and is about 8% by weight of component C. The second polymeric component, component B, most preferably is an elastomeric ethylene copolymer selected from the group consisting of ethylene/methacrylate, ethylene/ethylacrylate, ethylene/butylacrylate, ethylene/methacrylate/maleic anhydride, ethylene/ethylacrylate/maleic anhydride, and ethylene/butylacrylate/maleic anhydride; and the third polymeric component, component C, is most preferably an ethylene acrylate ester where X is selected from methyl acrylate, ethyl acrylate and butyl acrylate, and Y is selected from the group consisting of glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate.

In addition, in a preferred aspect of the invention, the balloon material of the invention advantageously can be irradiated using ionizing radiation from an electron beam, gamma rays, ultraviolet light, or a molecular beam, to significantly alter the properties of the balloon material to provide improved balloon performance such as higher burst pressures. For example, where the balloon material was subjected to an electron beam of about 10-100 MRads and energies of 100-200,000 keV, higher burst strengths and higher fatigue strengths were obtained from the balloon material.

The balloon materials of the invention provide dilatation catheter balloons with the ability to cross multiple lesions, good track, cross, and folding characteristics, low compliance with rated burst pressures of about 100,000-150,000 NT/M² (about 10-15 atm), and mean burst pressures of about

140,000-200,000 NT/M² (about 14-20 atm). Balloons made from the balloon material of the invention also typically have a lower susceptibility to defects through mechanical handling than does polyethylene terephthalate. When exposed to ionizing radiation to toughen the balloon material, the fatigue and burst strengths are substantially increased, to provide rated burst pressures of 120,000-140,000 NT/M² (12-14 atm) or greater mean burst pressures of 190,000-200,000 NT/M² (19-20 atm), and a compliance of about $.02 \times 10^{-3}$ - $.03 \times 10^{-3}$ mm/NT/M² (about .02-.03 mm/atm).

Example 1

A polymer blend containing 80 weight % PET Traytuf 9506C (polyethylene terephthalate) manufactured by the Shell Company, and 20 weight % EEA (ethylene ethylacrylate) DPDA 6182 manufactured by the Union Carbide Company, was produced by compounding in a twin screw extruder set for low shear conditions. The PET and EEA were mixed in a weight ratio of 80/20. The PET/EEA mixture was loaded into the hopper of the compounder. The barrel temperatures were set to 210 °C (410 °F) in zone 1, 254 °C (490 °F) in zones 2 and 3, and 249 °C (480 °F) in zone 4, and at the head of the barrel, the screw speed was maintained at 942 radians per minute (150 revolutions per minute), and the material was pelletized. Balloon tubing having an inner diameter of 0.46 mm (0.018 inches) and an outer diameter of 0.91 mm (0.036 inches) was extruded using the 80/20 PET/EEA blend. The 80/20 PET/EEA blended material was dried. The barrel and die temperatures of the extruder were set, with zone 1 at 199 °C (390 °F), zone 2 at 249 °C (480 °F), zone 3 at 260 °C (500 °F), and the clamp, die 1 and die 2 at 265 °C (510 °F). The melt temperature of the blend was 301 °C (574 °F). Examination with a scanning electron microscope of a portion of the blend before extrusion into balloon tubing showed that the EEA formed spherical particles with a diameter greater than 1 μm with poor interfacial adhesion within the PET matrix. A section of the extruded balloon tubing also was examined with

a scanning electron microscope, showing that the EEA formed tubules in the extruded balloon tubing that pulled out of the PET matrix.

Example 2

The blend of PET and EEA from Example 1 was compounded and blended with 2% of the total blend composition by weight of a third component, E/EA/GMA, as a compatibilizer, available as Lotader AX8660 from the AtoChem Company. Examination with a scanning electron microscope of a portion of the blend before extrusion into balloon tubing showed that the EEA formed a much better dispersion with better interfacial adhesion within the PET matrix, with little or no particle pull-out from the PET matrix. A section of the extruded balloon tubing made from the blend also was examined with a scanning electron microscope, showing that the EEA formed no tubules in the extruded balloon tubing, and that the dispersed particles of EEA were well adhered to the PET matrix. The material had a burst pressure of about 344,750 NT/M² (3.4 atm; 50 psi) higher than in Example 1.

Examples 3-10

Balloon material blends also were formed using PET available as Traytuf 9506C from the Shell Company, with a tensile strength of $4 \times 8 \times 10^7$ NT/M² (7000 psi; 476 atm) (non-oriented), and of $59-83 \times 10^6$ NT/M² (10000-12000 psi; 681-817 atm) (oriented), an elongation of 400-500% (after yield), a flexural modulus of $3 \times 4 - 4 \times 14 \times 10^9$ NT/M² (500,000-600,000 psi), and a melting point of 257 °C (494.6 °F). EEA available as DPDA 6182 from the Union Carbide Company was used in Examples 3-5 and 8-10, with a tensile strength of $1 \times 6 \times 10^7$ NT/M² (2300 psi), elongation of 670%, a flexural modulus of $4 \times 4 \times 10^7$ NT/M² (6400 psi), a melt index of 1.5, a Durometer of 91A, a melting point of 85 °C (185 °F), a density of 0.93 gms/cm³ and a Vicat Softening index of 64. EMAC available as

TC130 from the Exxon Company was used in Examples 6 and 7, with a tensile strength of $8 \times 3 \times 10^7$ NT/M² (1200 psi), an elongation of 1600%, a flexural modulus of $2 \times 3 \times 10^7$ (3300 psi), a melt index of 20, a Durometer of 85A, a melting point of 79° C, a density of 0.94 gms/cm³ and a Vicat Softening index of 50. Lotryl 24MA005 (EMA) from the AtoChem Company was used as the softening component in Example 10, with a tensile strength of $2 \times 0 \times 10^7$ NT/M² (2910 psi), elongation of 700%, a melt index of 0.5, a Durometer of 84A, a melting point of 70 °C (158 °F), and a Vicat Softening index of 43. Lotader AX8660 (67% E, 25% EA, 8% GMA) from the AtoChem Company was used as the compatibilizing agent in Examples 4-10, with a tensile strength of $3 \times 5 \times 10^6$ NT/M² (509 psi), an elongation of 700%, a melt index of 6.0, a Durometer of 60A, a melting point of 63 °C (145 °F), and a Vicat Softening index of 34.

The blend compositions of Examples 3-10 are listed in Table I below, and were compounded under the compounding conditions noted in Table II and were extruded under the tubing extrusion conditions noted in Table III.

TABLE I

| Example | PET % | EA % | EMAC % | Lotryl % | Lotader % |
|---------|-------|------|--------|----------|-----------|
| 3 | 60 | 40 | - | - | - |
| 4 | 78.4 | 19.6 | - | - | 2 |
| 5 | 76 | 19 | - | - | 5 |
| 6 | 78.4 | - | 19.6 | - | 2 |
| 7 | 76 | - | 19 | - | 5 |
| 8 | 68.8 | 29.5 | - | - | 1.7 |
| 9 | 59.1 | 39.4 | - | - | 1.5 |
| 10 | 70 | - | - | 28 | 2 |

TABLE II

| Example | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| T1 °C (°F) | 210 (410) | 210 (410) | 210 (410) | 204.4 (400) | 204.4 (400) | 204.4 (400) | 204.4 (400) | 135 (275) |
| T2 °C (°F) | 254.4 (490) | 248.9 (480) | 248.9 (480) | 248.9 (480) | 248.9 (480) | 232.2 (450) | 232.2 (450) | 248.9 (480) |
| T3 °C (°F) | 254.4 (490) | 248.9 (480) | 248.9 (480) | 254.4 (490) | 254.4 (490) | 251.7 (485) | 251.7 (485) | 279.4 (535) |
| T4 °C (°F) | 248.9 (480) | 260 (500) | 260 (500) | 268.3 (515) | 268.3 (515) | 260 (500) | 260 (500) | 290.6 (555) |
| Thead °C (°F) | 248.9 (480) | 260 (500) | 260 (500) | 268.3 (515) | 268.3 (515) | 260 (500) | 260 (500) | 290.6 (555) |
| Rad/min (rev/min) | 942.5 (150) | 942.5 (150) | 942.5 (150) | 942.5 (150) | 942.5 (150) | 942.5 (150) | 942.5 (150) | 942.5 (150) |
| Dry °C (°F) | 148.9 (300) | 93.3 (200) | 93.3 (200) | 93.3 (200) | 93.3 (200) | 93.3 (200) | 93.3 (200) | 93.3 (200) |

TABLE III

| Example | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| T1 °C (°F) | 198.9 (390) | 204.4 (400) | 204.4 (400) | 187.8 (370) | 204.4 (400) | 207.2 (405) |
| T2 °C (°F) | 248.9 (480) | 248.9 (480) | 248.9 (480) | 221.1 (430) | 248.9 (480) | 251.7 (485) |
| T3 °C (°F) | 260 (500) | 265.6 (510) | 265.6 (510) | 248.9 (480) | 260 (500) | 254.4 (490) |
| Tdie1 °C (°F) | 265.6 (510) | 265.6 (510) | 265.6 (510) | 248.9 (480) | 260 (500) | 254.4 (490) |
| Tdie2 °C (°F) | 256.6 (510) | 256.6 (510) | 256.6 (510) | 248.9 (480) | 260 (500) | 260 (500) |
| I.D. mm (in) | .457 (.018) | .508 (.020) | .508 (.020) | .508 (.020) | .508 (.020) | .508 (.020) |
| O.D. mm (in) | .914 (.036) | 1.02 (.040) | 1.02 (.040) | 1.02 (.040) | 1.02 (.040) | 1.02 (.040) |
| Dry °C (°F) | 65.6 (150) | 65.6 (150) | 65.6 (150) | 65.6 (150) | 65.6 (150) | 65.6 (150) |

Example 11

In Example 11, a blend composition was compounded according to the method of Example 1. Tubing was extruded with an inner diameter of 4.57 mm (0.18 inches), an outer diameter of .914 mm (0.036 inches), and a double wall thickness (DWT) of 0.034 mm (0.00135 inches). The balloon formed from the tubing was subjected to 25 Mrads of radiation, and had a mean burst pressure of $1 \times 72 \times 10^6$ NT/M² (250 psi; 17 atm).

Examples 12-13

In Examples 12 and 13, a blend composition was compounded according to the method of Example 2. In Example 12, tubing was extruded with an inner diameter of .508 mm (.020 inches) and an outer diameter of 1.02 mm (.040 inches). Balloons were formed with an outer diameter of 3.02 mm (.119 inches), a DWT of .038 mm (.0015 inches), and were subjected to 40 Mrads of radiation and demonstrated higher burst pressures. For example, the balloon formed from the tubing had a mean burst pressure of $1 \times 97 \times 10^6$ NT/M² (285 psi; 19.4 atm). Tubing not subjected to irradiation was formed into a balloon with an outer diameter of 3.04 mm (.1195 inches), a DWT of .037 mm (.00145 inches), and a mean burst pressure of $1 \times 7 \times 10^6$ NT/M² (252 psi; 17.1 atm).

Examples 14-15

In Examples 14 and 15, a polymer blend containing 90 weight % PET Traytuf 9506C manufactured by the Shell Company, and 10 weight percent of an ionomeric resin of ethylene and methacrylic acid, available under the tradename "SURLYN," manufactured by the DuPont deNemours Company, were blended. The materials were separately dried. Balloon tubing having an inner diameter of .533 mm (.021 inches) and an outer diameter of .826 mm (.0325 inches) was extruded using this 90/10 blend. The barrel and die temperatures of the extruder were set with

1. Abstract

A combination of polymeric components provides desired characteristics in forming medical instruments such as catheters and balloons for dilatation catheters. For example, a balloon material is formed from a blend of polymeric components, including a first crystalline polymeric component and a second softening polymeric component. Where the first two components are generally incompatible, the balloon material can also include a third compatibilizing agent to facilitate blending the first two polymeric components together. The first polymeric component can be a branched or straight chain polyamide having a molecular weight of at least about 5000, or a polyester prepared from aromatic dicarboxylic acids having 8 to 14 carbon atoms or aliphatic dicarboxylic acids having from 2 to 12 carbon atoms, and at least one glycol having the formula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, where n is an integer from 2 to 10, neopentyl glycol and cyclohexane dimethanol. The second polymeric component can be a polyolefin, an ethylene copolymer, a polyester block copolymer, or a polyamide block copolymer. The third polymeric component is preferably an ethylene copolymer having the formula B/X/Y where B is ethylene, X is an α, β -ethylenically unsaturated monomer derived from at least one of alkylacrylate, alkylmethacrylate, alkyl vinyl ether, carbon monoxide, sulfur dioxide, or mixtures thereof, where the alkyl groups contain 1-12 carbon atoms; and Y is an α, β -ethylenically unsaturated monomer containing a reactive group that forms a covalent bond with the first polymeric component. The polymeric blend can be irradiated to enhance the properties of the balloon material, including significantly increasing burst pressures.

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)3月4日

【公開番号】特開平8-127677

【公開日】平成8年(1996)5月21日

【年通号数】公開特許公報8-1277

【出願番号】特願平7-219389

【国際特許分類第6版】

C08L 23/02 LCT

LCV

A61L 29/00

C08L 67/00 LPA

77/00 LQR

【F I】

C08L 23/02 LCT 7107-4J

LCV 7107-4J

A61L 29/00 Q 9284-4C

P 9284-4C

E 9284-4C

C08L 67/00 LPA 8933-4J

77/00 LQR 9286-4J

【手続補正書】

【提出日】平成8年2月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーブレンド材料であって、

ポリエステル及びポリアミドからなる群から選択された第1ポリマー成分を全ブレンド組成物の約10～95重量%含み、該ポリエステルが、炭素原子数8～14の芳香族ジカルボン酸及び炭素原子数2～12の脂肪族ジカルボン酸からなる群から選択されたジカルボン酸、並びに式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中nは2～10の整数である)を有するグリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択された少なくとも1種のグリコールからなる群から調製され、該ポリアミドが、少なくとも5000の分子量を有する枝分かれ又は直鎖状ポリアミドであり、

0.93g/cm³未満の密度を有するポリオレフィン、エチレンコポリマー、ポリエステルブロックコポリマー及びポリアミドブロックコポリマーからなる群から選択され、ショアーD硬度が75未満の第2ポリマー成分を全ブレンド組成物の約5～90重量%含むことを特徴とする該

ポリマーブレンド材料。

【請求項2】 ポリマー成分のブレンドから成形されたカテーテル材料であって、

ポリエステル及びポリアミドからなる群から選択された第1ポリマー成分を全ブレンドの約10～95重量%含み、該ポリエステルが、炭素原子数8～14の芳香族ジカルボン酸及び炭素原子数2～12の脂肪族ジカルボン酸からなる群から選択されたジカルボン酸、並びに式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中nは2～10の整数である)を有するグリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択された少なくとも1種のグリコールからなる群から調製され、該ポリアミドが、少なくとも5000の分子量を有する枝分かれ又は直鎖状ポリアミドであり、

0.93g/cm³未満の密度を有するポリオレフィン、エチレンコポリマー、ポリエステルブロックコポリマー及びポリアミドブロックコポリマーからなる群から選択され、ショアーD硬度が75未満の第2ポリマー成分を全ブレンド組成物の約5～90重量%含むことを特徴とする該カテーテル材料。

【請求項3】 ポリマー成分のブレンドから成形されたバルーン材料であって、

ポリエステル及びポリアミドからなる群から選択された第1ポリマー成分を全ブレンドの約10～95重量%含み、

該ポリエステルが、炭素原子数8～14の芳香族ジカルボン酸及び炭素原子数2～12の脂肪族ジカルボン酸からなる群から選択されたジカルボン酸、並びに式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中 n は2～10の整数である)を有するグリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択された少なくとも1種のグリコールからなる群から調製され、該ポリアミドが、少なくとも5000の分子量を有する枝分かれ又は直鎖状ポリアミドであり、

0.93g/cm³未満の密度を有するポリオレフィン、エチレンコポリマー、ポリエステルブロックコポリマー及びポリアミドブロックコポリマーからなる群から選択され、ショアーD硬度が75未満の第2ポリマー成分を全ブレンド組成物の約5～90重量%含むことを特徴とする該バルーン材料。

【請求項4】 更に、式 $\text{E}/\text{X}/\text{Y}$ を有する相溶化エチレンコポリマーを全ブレンド組成物の約2.5重量%未満含み、該式中、 E はエチレンであり、 X は、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルキルビニルエーテル、一酸化炭素、二酸化硫黄又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された α 、 β -エチレン列不飽和モノマーであり、該アルキル基は1～12個の炭素原子を含み、 Y は、前記第1ポリマー成分と共有結合を形成する反応性基を含む α 、 β -エチレン列不飽和モノマーである請求項1～3のいずれか1項に記載の材料。

【請求項5】 前記相溶化エチレンコポリマーが、全ブレンド組成物の約0.25～2.5重量%を構成している請求項4に記載の材料。

【請求項6】 X が、ビニルアセテート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート及びメチルビニルエーテルからなる群から選択された請求項4又は5に記載の材料。

【請求項7】 X が、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルキルビニルエーテル、一酸化炭素、二酸化硫黄又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された成分である請求項4又は5に記載の材料。

【請求項8】 Y が、エポキシド、無水マレイン酸、イソシアネート又はオキサゾリンからなる群から選択された反応性基を含む α 、 β -エチレン列不飽和モノマーである請求項4～7のいずれか1項に記載の材料。

【請求項9】 α 、 β -エチレン列不飽和モノマーが、酸成分を含む不飽和モノカルボン酸を含み、該不飽和モノカルボン酸中の酸成分が、ナトリウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、カリウム及びリチウムからなる群から選択された少なくとも1種の金属イオンにより、少なくとも部分的に中和された請求項8に記載の材料。

【請求項10】 Y が、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸及びイソシアネート-エチルメタクリレートからなる群から選択された請求項4～7のいずれか1項に記載の材料。

【請求項11】 X が、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート又はそれらの混合物の少なくとも1種から誘導された成分であり、該アルキル基が、1～8個の炭素原子を含む請求項4～7のいずれか1項に記載の材料。

【請求項12】 Y が、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びエポキシド含有共重合性モノマーからなる群から選択された請求項4～7のいずれか1項に記載の材料。

【請求項13】 E が、エチレンであり、相溶化エチレンコポリマーの67重量%であり、 X が、メチルアクリレート、エチルアクリレート及びブチルアクリレートからなる群から選択され、相溶化エチレンコポリマーの約15～30重量%であり、 Y が、グリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートからなる群から選択され、相溶化エチレンコポリマーの約8重量%である請求項4に記載の材料。

【請求項14】 前記第1ポリマー成分が、全ブレンド組成物の約60～77%を構成し、かつポリエチレン-テレフタレート、ポリブチレン-テレフタレート、グリコール改質ポリエチレンテレフタレート、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート/イソフタレートコポリマー、芳香族ジカルボン酸及び一般式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (式中 n は2～10の整数である)から誘導された環状ポリエステル、グリコールからなる群から選択された請求項1～13のいずれか1項に記載の材料。

【請求項15】 前記第1ポリマー成分が、エチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,8-オクタメチレングリコール、1,10-デカメチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選択されたグリコールセグメントを有するポリエステルである請求項1～13のいずれか1項に記載の材料。

【請求項16】 前記第2ポリマー成分が、全ブレンド組成物の約23～40重量%を構成する軟化エチレンコポリマーであり、該軟化エチレンコポリマーが、エチレンと、 α 、 β -エチレン列不飽和モノマー、一酸化炭素及び二酸化硫黄からなる群から選択された少なくとも1種の他のモノマーとを含む請求項1～15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項17】 α 、 β -エチレン列不飽和モノマーの1種が、酸含有成分であり、前記コポリマーが、ナトリウム、カリウム、亜鉛、リチウム、カルシウム及びアンモニウムからなる群から選択された1種のイオンにより部分的に中和された請求項16に記載のポリマーブレンド又はポリマー成分のいずれかの材料。

【請求項18】 前記第2ポリマー成分が、全ブレンド組

成物の約23~40重量%を構成する軟化エチレンコポリマーであり、該エチレンコポリマーが式E' X' 又はE' X' Y' を有し、該式中、E' は、エチレンであり、該エチレンコポリマーの約60~85重量%であり、X' は、該エチレンコポリマーの約15~40重量%であり、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート及びそれらの混合物からなる群から選択され、Y' は、 α 、 β -エチレン列不飽和モノカルボン酸、 α 、 β -エチレン列不飽和ジカルボン酸及び無水物からなる群から選択され、該エチレンコポリマーの約0.5~15重量%を構成する請求項1~15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項19】 前記第2ポリマー成分が、全ブレンド組成物の約23~40重量%を構成する軟化エチレンコポリマーであり、該エチレンコポリマーが、エチレン/メチルアクリレート/二酸化硫黄、エチレン/ブチルアクリレート/一酸化炭素、エチレン/メチルアクリレート、エチレン/エチルアクリレート、エチレン/ブチルアクリレート、エチレン/ビニルアセテート、エチレン/メタクリル酸、エチレン/ブチルアクリレート/メタクリル酸、エチレン/メチルアクリレート/メタクリル酸、エチレン/メチルアクリレート/無水マレイン酸、エチレン/エチルアクリレート/無水マレイン酸及びエチレン/ブチルアクリレート/無水マレイン酸からなる群から選択された請求項1~15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項20】 前記第2ポリマー成分が、エラストマーのエチレンプロピレンコポリマー、線状の低密度ポリエチレン、及び無水マレイン酸を含む線状の低密度ポリエチレンからなる群から選択されたポリオレフィンである請求項1~15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項21】 前記第2ポリマー成分が、ポリエチレン-テレフタレート及びポリブチレン-テレフタレートからなる群から選択された少なくとも1種のセグメント、並びにポリエーテルの少なくとも1種のセグメントを含むポリエステルブロックコポリマーである請求項1~15のいずれか1項に記載の材料。

【請求項22】 前記ポリエステルが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールエーテル、ポリエーテルイミドエステル及びポリ(アルキレンオキシド)グリコールからなる群から選択され、該アルキレン基が、2~10個の炭素原子を含む請求項21に記載の材料。

【請求項23】 前記ポリエーテルが、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-及び1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ペンタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘプタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(オクタメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ノナメチレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-ブチレンオキシド)グ

リコール、エチレンオキシドと1,2-プロピレンオキシドとのランダム又はブロックコポリマー、並びにホルムアルデヒドを、グリコール、ポリ(アルキレンオキシド)のジカルボキシメチル酸から形成されたグリコール及びそれらの混合物と反応させることにより形成したポリ-ホルマールからなる群から選択された請求項21に記載の材料。

【請求項24】 ポリエーテルがプロピレングリコールである請求項23に記載の材料。

【請求項25】 ポリエーテルが、テトラメチレングリコールとペンタメチレングリコールとの混合物である請求項23に記載の材料。

【請求項26】 前記第1ポリマー成分が、炭素原子数4~12の飽和ジカルボン酸と炭素原子数4~12のジアミンとの等モル量の縮合により製造されたポリアミド、及びそれらのコポリマー又はターポリマーからなる群から選択された少なくとも1種のポリアミドである請求項1~13のいずれか1項に記載の材料。

【請求項27】 前記ポリアミドが、200℃(392°F)を超える融点を有する請求項26に記載の材料。

【請求項28】 前記第1ポリマー成分が、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6,12、ナイロン6,6、ナイロン6,9、ナイロン6,10、ポリアミドブロックコポリマー、ラクタムの開環により製造されたポリアミド、ポリ(11-アミノデカン酸)-ビス(6-アミノシクロヘキシル)メタンデカノアミド、及びそれらのコポリマー又はターポリマーからなる群から選択された少なくとも1種のポリアミドである請求項1~13のいずれか1項に記載の材料。

【請求項29】 前記材料が照射された請求項1~28のいずれか1項に記載の材料。

【請求項30】 材料が、電子ビーム、 γ 線、紫外線又は分子線のいずれかにより発生した電離線を用いて照射された請求項29に記載の材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】成分Aとしての使用に適したポリアミドとしては、少なくとも5000の分子量を有し、通常はナイロンと呼ばれる枝分かれ又は直鎖状ポリアミドがあり、炭素原子数4~12の飽和ジカルボン酸とジアミンとの等モル量の縮合により製造され、該ジアミンは4~12個の炭素原子を含む。適切なポリアミドの例として、ポリヘキサメチレンアジポアミド(ナイロン6,6)、ポリヘキサメチレンアゼラアミド(ナイロン6,9)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6,10)、ポリヘキサメチレンデカノアミド(ナイロン6,12)、ナイロン6、ナイロン11及びナイロン12等のナイロンが挙げられるが、これら

に限定されない。適切であり得る他のポリアミドとして、例えば、商品名“PEBAX”の下にAtoChem Companyにより販売されているポリアミドブロックコポリマー；ポリカプロラクタム、ポリラウリンラクタム、ポリ-11-アミノウンデカン酸、及びビス（パラアミノシクロヘキシル）メタンドデカノアミド等のラクタムの開環により製造されたポリアミドを含むポリアミド；並びにそのようなポリマーの共重合及び三元共重合により製造されたポリアミドが挙げられる。ポリアミドは、好ましくは、*

* 200 °C(392° F) を越える融点を有する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【表3】

表III

| 実施例 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T1 °C | 198.9 | 204.4 | 204.4 | 187.8 | 204.4 | 207.2 |
| (° F) | (390) | (400) | (400) | (370) | (400) | (405) |
| T2 °C | 248.9 | 248.9 | 248.9 | 221.1 | 248.9 | 251.7 |
| (° F) | (480) | (480) | (480) | (430) | (480) | (485) |
| T3 °C | 260 | 265.6 | 265.6 | 248.9 | 260 | 254.4 |
| (° F) | (500) | (510) | (510) | (480) | (500) | (490) |
| Tクランプ °C | 265.6 | 265.6 | 265.6 | 248.9 | 260 | 254.4 |
| (° F) | (510) | (510) | (510) | (480) | (500) | (490) |
| Tダイ1、°C | 265.6 | 265.6 | 265.6 | 248.9 | 260 | 254.4 |
| (° F) | (510) | (510) | (510) | (480) | (500) | (490) |
| Tダイ2、°C | 265.6 | 265.6 | 265.6 | 248.9 | 260 | 260 |
| (° F) | (510) | (510) | (510) | (480) | (500) | (500) |
| 内径mm | 0.457 | 0.508 | 0.508 | 0.508 | 0.508 | 0.508 |
| (インチ) | (0.018) | (0.020) | (0.020) | (0.020) | (0.020) | (0.020) |
| 外径mm | 0.914 | 1.02 | 1.02 | 1.02 | 1.02 | 1.02 |
| (インチ) | (0.036) | (0.040) | (0.040) | (0.040) | (0.040) | (0.040) |
| 乾燥°C | 65.6 | 65.6 | 65.6 | 65.6 | 65.6 | 65.6 |
| (° F) | (150) | (150) | (150) | (150) | (150) | (150) |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.